



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월10일
(11) 등록번호 10-2740339
(24) 등록일자 2024년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7009932
(22) 출원일자(국제) 2022년09월30일
심사청구일자 2024년03월25일
(85) 번역문제출일자 2024년03월25일
(65) 공개번호 10-2024-0045359
(43) 공개일자 2024년04월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/036851
(87) 국제공개번호 WO 2023/054713
국제공개일자 2023년04월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-161570 2021년09월30일 일본(JP)
JP-P-2022-128096 2022년08월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR101377862 B1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시킴가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메
13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
가토 다케토
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2쵸메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내
야마다 다카야
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2쵸메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 지병갑

(54) 발명의 명칭 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 전극용 바인더, 전극 합제, 전극, 및 이차 전지

(57) 요약

본 개시는, 지속 가능한 제품이고, 또한 전지 셀 내부의 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 억제할 수 있는 전극 용 바인더용 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 전극용 바인더, 전극 합제, 전극, 및 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 전극용 바인더에 사용되는 폴리테트라플루오로에틸렌 분말이며, 수분 및 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 폴리테트라플루오로에틸렌 분말이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/628 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

야스다 고헤이

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

야마나카 다쿠

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

테라다 준페이

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

미야모토 마사요시

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

무라야마 겐타

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

우사미 료타

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

요시다 히로토시

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
교 가부시킴가이샤 내

(56) 선행기술조사문헌

JP2012117031 A

KR1020120046111 A*

KR101277996 B1*

WO2015111724 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

전극용 바인더에 사용되는 폴리테트라플루오로에틸렌 분말이며, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말에 대하여, 수분 함유량이 0.010질량% 이하, 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물의 함유량이 25질량ppb 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌 분말.

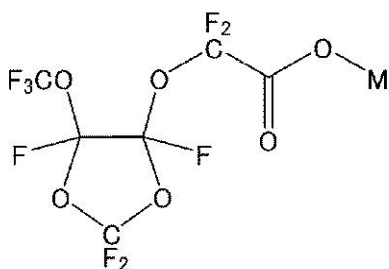
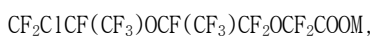
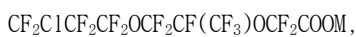
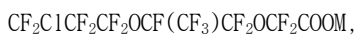
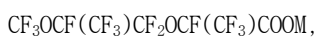
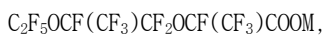
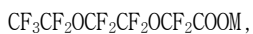
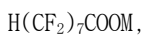
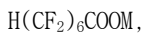
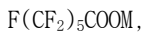
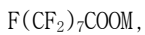
청구항 2

폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 포함하는 전극용 바인더이며, 상기 전극용 바인더에 대한 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말의 함유량이 95.0질량% 이상이고, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말에 대하여, 수분 함유량이 0.010질량% 이하, 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물의 함유량이 25질량ppb 이하인 전극용 바인더.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말에 대하여, 하기 식으로 표현되는 상기 불소 함유 화합물의 함유량이 어느 것도 25질량ppb 이하인 전극용 바인더.



(각 식 중, M은, H, 금속 원자, NR¹₄, 치환기를 갖고 있어도 되는 이미다졸륨, 치환기를 갖고 있어도 되는 피리디늄 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 포스포늄이다. R¹은, H 또는 유기기이다.).

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 불소 함유 화합물의 함유량이, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말에 대하여 25질량ppb 미만인 전극용 바인더.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌은, 테트라플루오로에틸렌 단위, 및 테트라플루오로에틸렌과 공중합 가능한 변성 모노머에 기초하는 변성 모노머 단위를 포함하는 전극용 바인더.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 변성 모노머는, 퍼플루오로(메틸비닐에테르) 및 헥사플루오로프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 전극용 바인더.

청구항 7

제1항에 기재된 폴리테트라플루오로에틸렌 분말 또는 제2항 또는 제3항에 기재된 전극용 바인더와, 전극 활물질을 포함하는 전극 합제.

청구항 8

제1항에 기재된 폴리테트라플루오로에틸렌 분말 또는 제2항 또는 제3항에 기재된 전극용 바인더와, 전극 활물질을 포함하는 전극.

청구항 9

제8항에 기재된 전극을 구비하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 전극용 바인더, 전극 합제, 전극, 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지는, 고전압, 고에너지 밀도이며, 자기 방전이 적다, 메모리 효과가 적다, 초경량화가 가능하다, 등의 이유로부터, 노트북 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 퍼스널 컴퓨터, 울트라 북 등 소형이며 휴대에 적합한 전기·전자 기기 등에 사용됨과 함께, 나아가 자동차용 등의 구동용 차량 탑재 전원이거나 정지용 대형 전원 등에 이르기까지 광범위한 전원으로 실용화되고 있다. 이차 전지에는, 더한층의 고에너지 밀도화가 요구되고 있고, 전지 특성의 더한층의 개선이 요구되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 음극 및 양극 중 적어도 한쪽이, 폴리테트라플루오로에틸렌 혼합 바인더재를 포함하는 에너지 저장 장치가 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2 및 3에는, 폴리테트라플루오로에틸렌의 수성 분산체를 전지의 바인더로서 사용하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2017-517862호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2004-31179호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평11-343317호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 개시는, 지속 가능한 제품이고, 또한 전지 셀 내부의 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 억제할 수 있는 전극용 바인더용 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 전극용 바인더, 전극 합제, 전극, 및 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

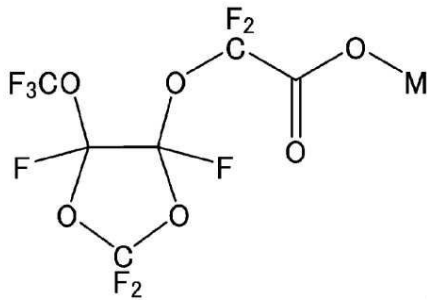
- [0007] 본 개시 (1)은, 전극용 바인더에 사용되는 폴리테트라플루오로에틸렌 분말이며, 수분 및 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 제공한다.
- [0008] 본 개시 (2)는, 실질적으로 폴리테트라플루오로에틸렌 분말만을 포함하는 전극용 바인더이며, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말은, 수분 및 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 전극용 바인더도 제공한다.
- [0009] 본 개시 (3)은, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 분말이, 하기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물 중 어느 것도 실질적으로 포함하지 않는 본 개시 (2)의 전극용 바인더이다.

- [0010] $F(CF_2)_7COOM$,
- [0011] $F(CF_2)_5COOM$,
- [0012] $H(CF_2)_6COOM$,
- [0013] $H(CF_2)_7COOM$,
- [0014] $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2COOM$,
- [0015] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0016] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0017] $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$,
- [0018] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0019] $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0020] $CF_2C1CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$,
- [0021] $CF_2C1CF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$,
- [0022] $CF_2C1CF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$,

- [0038] 본 개시의 PTFE 분말은, 수분을 실질적으로 포함하지 않는다. 이에 의해, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 억제할 수 있고, 전극 강도를 향상시킬 수도 있다. 또한, 조합하는 전극 활물질을 넓게 선택할 수 있으므로, 생산 공정상 유리하다. 수분을 실질적으로 포함하지 않는다면, 상기 PTFE 분말에 대한 수분 함유량이 0.010질량% 이하인 것을 의미한다.
- [0039] 상기 수분 함유량은, 0.005질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.003질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.002질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.001질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0040] 상기 수분 함유량은, 이하의 방법에 의해 측정한다.
- [0041] PTFE 분말을 150℃에서 2시간 가열한 전후의 질량을 측정하고, 이하의 식에 따라서 산출한다. 시료를 3회 취하여, 각각 산출한 후, 평균을 구하고, 당해 평균값을 채용한다.
- [0042] 수분 함유량(질량%)=[(가열 전의 PTFE 분말의 질량(g))-(가열 후의 PTFE 분말의 질량(g))]/(가열 전의 PTFE 분말의 질량(g))×100
- [0043] 본 개시의 PTFE 분말은, 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는다. 상기 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는다면, 상기 불소 함유 화합물의 양이, 상기 PTFE 분말에 대하여 25질량ppb 이하인 것을 의미한다.
- [0044] 상기 불소 함유 화합물의 양은, 25질량ppb 미만인 것이 바람직하고, 10질량ppb 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량ppb 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3질량ppb 이하인 것이 특히 바람직하고, 1질량ppb 이하가 특별히 바람직하다. 하한은 특별히 한정되지 않고, 검출 한계 미만의 양이어도 된다.
- [0045] 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물의 양은, 이하의 방법에 의해 측정한다.
- [0046] 시료를 1g 칭량하고, 메탄올을 10g(12.6ml) 가하고, 60분간의 초음파 처리를 행하여, 추출액을 얻는다. 얻어진 추출액을 적절히 질소 피지로 농축하고, 농축 후의 추출액 중의 불소 함유 화합물을 LC/MS/MS 측정한다. 얻어진 LC/MS 스펙트럼으로부터, 분자량 정보를 빼내고, 후보가 되는 불소 함유 화합물의 구조식과의 일치를 확인한다. 표준 물질의 5수준 이상의 함유량의 수용액을 제작하고, 각각의 함유량의 수용액의 LC/MS 분석을 행하고, 함유량과, 그 함유량에 대한 에어리어 면적의 관계를 플롯하여, 검량선을 그린다. 상기 검량선을 사용하여, 추출액 중의 불소 함유 화합물의 LC/MS 크로마토그램의 에어리어 면적을, 불소 함유 화합물의 함유량으로 환산한다.
- [0047] 또한, 이 측정 방법에 있어서의 검출 하한은 10질량ppb이다.
- [0048] 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물의 양은, 이하의 방법에 의해서도 측정할 수 있다.
- [0049] 시료를 1g 칭량하고, 메탄올을 10g(12.6ml) 가하고, 60℃에서 2시간, 초음파 처리를 행하고, 실온에서 정치한 후, 고형분을 제거하고, 추출액을 얻는다. 얻어진 추출액을 적절히 질소 피지로 농축하고, 농축 후의 추출액 중의 불소 함유 화합물을 LC/MS/MS 측정한다. 얻어진 LC/MS 스펙트럼으로부터, 분자량 정보를 빼내어, 후보가 되는 불소 함유 화합물의 구조식과의 일치를 확인한다. 농도 기지의 불소 함유 화합물의 메탄올 표준 용액을 5수준 조제하고, 액체 크로마토그래프 질량 분석계를 사용하여 측정을 행하고, 각각의 농도 범위에서, 메탄올 표준 용액 농도와 피크의 적분값으로부터 1차 근사를 사용하여, 검량선을 작성한다. 상기 검량선으로부터, 추출액에 포함되는 불소 함유 화합물의 함유량을 측정하고, 시료에 포함되는 불소 함유 화합물의 함유량을 환산한다.
- [0050] 또한, 이 측정 방법에 있어서의 검출 하한은 1질량ppb이다.
- [0051] 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물로서는, 예를 들어 분자량 1000g/mol 이하의 친수기를 갖는 불소 함유 화합물을 들 수 있다. 상기 불소 함유 화합물의 분자량은, 800 이하인 것이 바람직하고, 500 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 불소 함유 계면 활성제의 존재 하에서 행하는 중합에 의해 얻어지는 중합 입자에는, PTFE 이외에, 불소 함유 계면 활성제가 포함되는 것이 통상이다. 본 명세서에 있어서, 불소 함유 계면 활성제는, 중합 시에 사용되는 것이다.
- [0053] 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물은, 중합 시에 첨가되어 있지 않은 화합물, 예를 들어 중합 도중에 부생하는 화합물이어도 된다.

- [0054] 또한, 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물은, 음이온성부와 양이온성 부를 포함하는 경우에는, 음이온성 부의 분자량이 1000 이하인 불소를 포함하는 화합물을 의미한다. 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물에는, PTFE는 포함되지 않는 것으로 한다.
- [0055] 상기 친수기로서는, 예를 들어, -COOM, -SO₂M, 또는 -SO₃M이어도 되고, -COOM, -SO₃M(각 식 중, M은, H, 금속 원자, NR¹₄, 치환기를 갖고 있어도 되는 이미다졸륨, 치환기를 갖고 있어도 되는 피리디늄 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 포스포늄이며, R¹은, H 또는 유기기이다.) 등의 음이온성기를 들 수 있다.
- [0056] 상기 불소 함유 계면 활성제로서는, 음이온성 부분의 분자량이 1000 이하인 불소를 포함하는 계면 활성제(음이온성 불소 함유 계면 활성제)를 사용할 수도 있다. 상기 「음이온성 부분」은, 상기 불소 함유 계면 활성제의 양이온을 제외한 부분을 의미한다. 예를 들어, F(CF₂)_nCOOM의 경우에는, 「F(CF₂)_nCOO」의 부분이다.
- [0057] 상기 음이온성 불소 함유 계면 활성제로서는, 하기 일반식 (N⁰):
- [0058]
$$X^{n0}-Rf^{n0}-Y^0 \quad (N^0)$$
- [0059] (식 중, Xⁿ⁰은, H, Cl 또는 및 F이다. Rfⁿ⁰은, 탄소수 3 내지 20으로, 쇄상, 분지 쇄상 또는 환상이고, 일부 또는 모든 H가 F에 의해 치환된 알킬렌기이고, 해당 알킬렌기는 1개 이상의 에테르 결합을 포함해도 되고, 일부의 H가 Cl에 의해 치환되어 있어도 된다. Y⁰은 음이온성기이다.)으로 표현되는 화합물을 들 수 있다.
- [0060] Y⁰의 음이온성기는, -COOM, -SO₂M, 또는 -SO₃M이어도 되고, -COOM, 또는 -SO₃M이어도 된다.
- [0061] M은, H, 금속 원자, NR¹₄, 치환기를 갖고 있어도 되는 이미다졸륨, 치환기를 갖고 있어도 되는 피리디늄 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 포스포늄이고, R¹은, H 또는 유기기이다.
- [0062] 상기 금속 원자로서는, 알칼리 금속(1족), 알칼리 토류 금속(2족) 등을 들 수 있고, 예를 들어 Na, K 또는 Li이다.
- [0063] R¹로서는, H 또는 C₁₋₁₀의 유기기여도 되고, H 또는 C₁₋₄의 유기기여도 되고, H 또는 C₁₋₄의 알킬기여도 된다.
- [0064] M은, H, 금속 원자 또는 NR¹₄여도 되고, H, 알칼리 금속(1족), 알칼리 토류 금속(2족) 또는 NR¹₄여도 되고, H, Na, K, Li 또는 NH₄여도 된다.
- [0065] 상기 Rfⁿ⁰는, H의 50% 이상이 불소로 치환되어 있는 것이어도 된다.
- [0066] 상기 불소 함유 계면 활성제는, 1종의 불소 함유 계면 활성제여도 되고, 2종 이상의 불소 함유 계면 활성제를 함유하는 혼합물이어도 된다.
- [0067] 상기 불소 함유 계면 활성제로서는, 예를 들어 이하의 식으로 표현되는 화합물을 들 수 있다. 불소 함유 계면 활성제는, 이들 화합물의 혼합물이어도 된다.
- [0068] F(CF₂)₇COOM,
- [0069] F(CF₂)₅COOM,
- [0070] H(CF₂)₆COOM,
- [0071] H(CF₂)₇COOM,
- [0072] CF₃O(CF₂)₃OCHF₂COOM,
- [0073] C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOM,

- [0074] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0075] $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$,
- [0076] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0077] $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$,
- [0078] $CF_2C1CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$,
- [0079] $CF_2C1CF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$,
- [0080] $CF_2C1CF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$,
- [0081] $CF_2C1CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$, 및



- [0082]
- [0083] (각 식 중, M은, H, 금속 원자, NR¹₄, 치환기를 갖고 있어도 되는 이미다졸류, 치환기를 갖고 있어도 되는 피리딘류 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 포스포늄이다. R¹은, H 또는 유기기이다.)
- [0084] 본 개시의 PTFE 분말은, 상기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물 중 어느 것도 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기의 각 식에 있어서, M은, H, 금속 원자 또는 NR¹₄여도 되고, H, 알칼리 금속(1족), 알칼리 토류 금속(2족) 또는 NR¹₄여도 되고, H, Na, K, Li 또는 NH₄여도 된다.
- [0086] R¹은, H 또는 C₁₋₁₀의 유기기여도 되고, H 또는 C₁₋₄의 유기기여도 되고, H 또는 C₁₋₄의 알킬기여도 된다.
- [0087] 본 개시의 PTFE 분말이 상기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물 중 어느 것도 실질적으로 포함하지 않는 것이면, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있고, 전극 강도를 더욱 향상시킬 수도 있다.
- [0088] 상기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물 중 어느 것도 실질적으로 포함하지 않는다면, 당해 불소 함유 화합물의 양이, 상기 PTFE 분말에 대하여 25질량ppb 이하인 것을 의미한다.
- [0089] 상기 불소 함유 화합물의 양은, 25질량ppb 미만인 것이 바람직하고, 10질량ppb 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량ppb 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3질량ppb 이하인 것이 특히 바람직하고, 1질량ppb 이하가 특별히 바람직하다. 하한은 특별히 한정되지 않고, 검출 한계 미만의 양이어도 된다.
- [0090] 본 개시의 PTFE 분말은, 하기 일반식:
- [0091] $[C_{n-1}F_{2n-1}COO^-]M^+$
- [0092] (식 중, n은 9 내지 14의 정수, 바람직하게는 9 내지 12의 정수, M⁺는 양이온을 나타냄.)으로 표현되는 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것도 바람직하다. 이에 의해, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있고, 전극 강도를 한층 향상시킬 수도 있다.

- [0093] 상기 식 중의 양이온 M^+ 을 구성하는 M은, 상술한 M과 마찬가지로이다.
- [0094] 상기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는다면, 당해 불소 함유 화합물의 양이, 상기 PTFE 분말에 대하여 25질량ppb 이하인 것을 의미한다.
- [0095] 상기 불소 함유 화합물의 양은, 25질량ppb 미만인 것이 바람직하고, 10질량ppb 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량ppb 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3질량ppb 이하인 것이 특히 바람직하고, 1질량ppb 이하가 특별히 바람직하다. 하한은 특별히 한정되지 않고, 검출 한계 미만의 양이어도 된다.
- [0096] 본 개시의 PTFE 분말은, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 표준 비중(SSG)이 2.200 이하인 것이 바람직하고, 2.180 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.170 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.160 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 2.150 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 2.145 이하인 것이 특별히 바람직하고, 2.140 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0097] 상기 SSG는, 또한, 2.130 이상인 것이 바람직하다.
- [0098] 상기 SSG는, ASTM D 4895에 준거하여 성형된 샘플을 사용하여, ASTM D 792에 준거한 물 치환법에 의해 측정한다.
- [0099] 본 개시의 PTFE 분말은, 분자량이 높고, 결합력 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 평균 1차 입자경이 350nm 이하인 것이 바람직하고, 330nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 320nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 300nm 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 280nm 이하인 것이 특별히 바람직하고, 250nm 이하인 것이 특히 바람직하고, 또한 100nm 이상인 것이 바람직하고, 150nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 170nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 200nm 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0100] 상기 평균 1차 입자경은, 이하의 방법에 의해 측정한다.
- [0101] PTFE 수성 분산액을 물로 고형분 농도 0.15질량%가 될 때까지 희석하고, 얻어진 희석 라텍스의 단위 길이에 대한 550nm의 투사광의 투과율과, 투과형 전자 현미경 사진에 의해 정방향을 측정하여 결정한 수 기준 길이 평균 입자경을 측정하여, 검량선을 작성한다. 이 검량선을 사용하여, 각 시료의 550nm의 투사광의 실측 투과율로부터 수 평균 입자경을 결정하고, 평균 1차 입자경으로 한다.
- [0102] 본 개시의 PTFE 분말은, 평균 2차 입자경이 350 μ m 이상이어도 되고, 400 μ m 이상인 것이 바람직하고, 450 μ m 이상인 것이 보다 바람직하고, 500 μ m 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 550 μ m 이상인 것이 특별히 바람직하고, 600 μ m 이상인 것이 특히 바람직하고, 또한 1000 μ m 이하인 것이 바람직하고, 900 μ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 800 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하고, 700 μ m 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0103] 상기 평균 2차 입자경은, JIS K 6891에 준거하여 측정한다.
- [0104] 본 개시의 PTFE 분말은, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 리덕션 레시오(RR) 100에 있어서의 압출 압력이 10MPa 이상인 것이 바람직하고, 12MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 15MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 16MPa 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 17MPa 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0105] RR100에 있어서의 압출 압력은, 또한 가공성이 향상되는 점에서, 50MPa 이하인 것이 바람직하고, 40MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 35MPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30MPa 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 25MPa 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 21MPa 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 20MPa 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0106] 본 개시의 PTFE 분말은, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, RR300에 있어서의 압출 압력이 18MPa 이상인 것이 바람직하고, 23MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 25MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 28MPa 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 30MPa 이상인 것이 특별히 바람직하고, 32MPa 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0107] RR300에 있어서의 압출 압력은, 또한 가공성이 향상되는 점에서, 45MPa 이하인 것이 바람직하고, 40MPa 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0108] RR100에 있어서의 압출 압력은, 이하의 방법에 의해 측정한다.
- [0109] PTFE 분말 50g과 압출 보조제로서의 탄화수소유(상품명: 아이소파 E, 엑손 모빌사제) 10.25g을 폴리에틸렌 용기 내에서 3분간 혼합한다. 실온(25 \pm 2 $^{\circ}$ C)에서, 압출기의 실린더에 상기 혼합물을 충전하고, 실린더에 삽입한 피

스톤에 0.47MPa의 부하를 걸어 1분간 유지한다. 다음으로 램 속도 18mm/min으로 오리피스로부터 압출한다. 오리피스의 단면적에 대한 실린더의 단면적의 비(리덕션 레시오)는 100이다. 압출 조작의 후반에 있어서, 압력이 평형 상태로 되었을 때의 하중(N)을 실린더 단면적으로 나눈 값을 압출 압력(MPa)으로 한다.

- [0110] RR300에 있어서의 압출 압력은, 이하의 방법에 의해 측정한다.
- [0111] PTFE 분말 50g과 압출 보조제로서의 탄화수소유(상품명: 아이소파 E, 액손 모빌사제) 11.00g을 폴리에틸렌용기 내에서 3분간 혼합한다. 실온(25±2℃)에서, 압출기의 실린더에 상기 혼합물을 충전하고, 실린더에 삽입한 피스톤에 0.47MPa의 부하를 걸어 1분간 유지한다. 다음으로 램 속도 18mm/min으로 오리피스로부터 압출한다. 오리피스의 단면적에 대한 실린더의 단면적의 비(리덕션 레시오)는 300이다. 압출 조작의 후반에 있어서, 압력이 평형 상태로 되었을 때의 하중(N)을 실린더 단면적으로 나눈 값을 압출 압력(MPa)으로 한다.
- [0112] 본 개시의 PTFE 분말은, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 연신 가능한 것이 바람직하다.
- [0113] 연신 가능하다는 것은, 이하의 연신 시험에 있어서 연신체가 얻어지는 것을 의미한다.
- [0114] 상기의 RR100에서의 페이스트 압출에 의해 얻어진 비드를 230℃에서 30분간 건조시켜, 윤활제를 제거한다. 건조 후의 비드를 적당한 길이로 절단하여, 300℃로 가열한 노에 넣고, 노 내에서, 연신 속도 100%/초로 연신한다.
- [0115] 본 개시의 PTFE 분말은, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 한층 향상되는 점에서, 25배로 연신 가능한 것이 바람직하다.
- [0116] 25배로 연신 가능한지 여부는, 이하의 연신 시험에 의해 확인할 수 있다.
- [0117] 상기의 RR100에서의 페이스트 압출에 의해 얻어진 비드를 230℃에서 30분간 건조시켜, 윤활제를 제거한다. 건조 후의 비드를 적당한 길이로 절단하여, 300℃로 가열한 노에 넣는다. 노 내에서, 연신 속도 100%/초로, 연신 시험 전의 비드 길이의 25배가 될 때까지 연신한다. 연신 중에 파단되지 않으면, 25배로 연신 가능하다고 판정한다.
- [0118] 본 개시의 PTFE 분말은, 취급성이 우수한 점에서, 평균 에스펙트비가 2.0 이하이면 되고, 1.8 이하인 것이 바람직하고, 1.7 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.6 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.5 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 1.4 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 1.3 이하인 것이 특별히 바람직하고, 1.2 이하인 것이 특히 바람직하고, 1.1 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 평균 에스펙트비는, 또한 1.0 이상이면 된다.
- [0119] 상기 평균 에스펙트비는, PTFE 분말, 또는 고형분 농도가 약 1질량%가 되도록 희석한 PTFE 수성 분산액을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하여, 무작위로 추출한 200개 이상의 입자에 대하여 화상 처리를 행하여, 그 긴 직경과 짧은 직경의 비의 평균으로 구한다.
- [0120] 본 개시의 PTFE 분말은, 취급성이 우수한 점에서, 겉보기 밀도가 0.40g/ml 이상인 것이 바람직하고, 0.43g/ml 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.45g/ml 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.48g/ml 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 0.50g/ml 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 0.70g/ml여도 상관없다.
- [0121] 상기 겉보기 밀도는, JIS K 6892에 준거하여 측정한다.
- [0122] 본 개시의 PTFE 분말은, 비용용 2차 가공성을 갖는 것이 바람직하다. 상기 비용용 2차 가공성이란, ASTM D-1238 및 D-2116에 준거하여, 용점보다 높은 온도에서 멜트 플로 레이트를 측정할 수 없는 성질, 바꾸어 말하면, 용융 온도 영역에서도 용이하게 유동하지 않는 성질을 의미한다.
- [0123] 상기 PTFE는, 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 단독 중합체여도 되고, TFE에 기초하는 중합 단위(TFE 단위)와, 변성 모노머에 기초하는 중합 단위(이하 「변성 모노머 단위」라고도 기재함)를 포함하는 변성 PTFE여도 된다. 상기 변성 PTFE는, 99.0질량% 이상의 TFE 단위와, 1.0질량% 이하의 변성 모노머 단위를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 상기 변성 PTFE는, TFE 단위 및 변성 모노머 단위만을 포함하는 것이어도 된다.
- [0124] 상기 PTFE로서는, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 상기 변성 PTFE가 바람직하다.
- [0125] 상기 변성 PTFE는, 가스 발생 및 전지 특성의 열화를 한층 억제할 수 있는 점, 연신성, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 변성 모노머 단위의 함유량이 전 중합 단위에 대하여 0.0001 내지 1.0질량

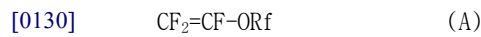
%의 범위인 것이 바람직하다. 변성 모노머 단위의 함유량의 하한으로서는 0.0001질량%가 보다 바람직하고, 0.001질량%가 더욱 바람직하고, 0.005질량%가 보다 더 바람직하고, 0.010질량%가 특별히 바람직하다. 변성 모노머 단위의 함유량의 상한으로서는 0.90질량%가 바람직하고, 0.80질량%가 보다 바람직하고, 0.50질량%가 보다 바람직하고, 0.40질량%가 더욱 바람직하고, 0.30질량%가 보다 더 바람직하고, 0.20질량%가 보다 더 바람직하고, 0.15질량%가 특별히 바람직하고, 0.10질량%가 보다 더 바람직하고, 0.08질량%가 보다 더 바람직하고, 0.05질량%가 특히 바람직하고, 0.03질량%가 가장 바람직하다.

[0126] 본 명세서에 있어서, 상기 변성 모노머 단위란, PTFE의 분자 구조의 일부분이며 변성 모노머에서 유래되는 부분을 의미한다.

[0127] 상술한 각 중합 단위의 함유량은, NMR, FT-IR, 원소 분석, 형광 X선 분석을 단량체의 종류에 따라 적절히 조합함으로써 산출할 수 있다.

[0128] 상기 변성 모노머로서는, TFE와의 공중합이 가능한 것이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 헥사플루오로프로필렌 [HFP] 등의 퍼플루오로올레핀; 트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 [VDF] 등의 수소 함유 플루오로올레핀; 클로로트리플루오로에틸렌 등의 퍼할로올레핀; 퍼플루오로비닐에테르; 퍼플루오로알릴에테르; (퍼플루오로알킬)에틸렌, 에틸렌 등을 들 수 있다. 또한, 사용하는 변성 모노머는 1종이어도 되고, 복수종이어도 된다.

[0129] 상기 퍼플루오로비닐에테르로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 하기 일반식 (A):

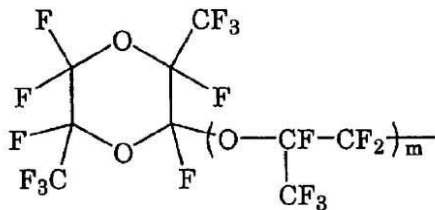


[0131] (식 중, Rf는, 퍼플루오로 유기기를 나타냄.)로 표현되는 퍼플루오로 불포화 화합물 등을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 상기 「퍼플루오로 유기기」란, 탄소 원자에 결합하는 수소 원자가 전부 불소 원소로 치환되어 이루어지는 유기기를 의미한다. 상기 퍼플루오로 유기기는, 에테르 산소를 갖고 있어도 된다.

[0132] 상기 퍼플루오로비닐에테르로서는, 예를 들어 상기 일반식 (A)에 있어서, Rf가 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기인 퍼플루오로(알킬비닐에테르) [PAVE] 를 들 수 있다. 상기 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 5이다.

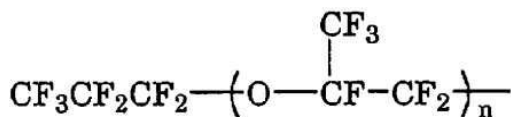
[0133] 상기 PAVE에 있어서의 퍼플루오로알킬기로서는, 예를 들어, 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기 등을 들 수 있다.

[0134] 상기 퍼플루오로비닐에테르로서는, 또한, 상기 일반식 (A)에 있어서, Rf가 탄소수 4 내지 9의 퍼플루오로(알콕시알킬)기인 것, Rf가 하기 식:



[0135]

[0136] (식 중, m은, 0 또는 1 내지 4의 정수를 나타냄)으로 표현되는 기인 것, Rf가 하기 식:



[0137]

[0138] (식 중, n은, 1 내지 4의 정수를 나타냄)으로 표현되는 기인 것 등을 들 수 있다.

[0139] (퍼플루오로알킬)에틸렌(PFAE)으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, (퍼플루오로부틸)에틸렌(PFBE), (퍼플루오로헥실)에틸렌 등을 들 수 있다.

[0140] 퍼플루오로알릴에테르로서는, 예를 들어 일반식 (B):

- [0141] $CF_2=CF-CF_2-ORf^1$ (B)
- [0142] (식 중, Rf^1 은, 퍼플루오로 유기기를 나타냄.)으로 표현되는 플루오로 모노머를 들 수 있다.
- [0143] 상기 Rf^1 은, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알콕시알킬기가 바람직하다. 상기 퍼플루오로알릴에테르로서는, $CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$, $CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$, $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$, 및 $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, $CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$, $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$, 및 $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$ 가 더욱 바람직하다.
- [0144] 상기 변성 모노머로서는, 연신성, 결합력 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, PAVE 및 HFP로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 퍼플루오로(메틸비닐에테르)(PMVE) 및 HFP로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0145] 상기 다른 변성 모노머로서는, 또한, 강도가 한층 우수한 전극 합제 시트를 형성할 수 있는 점에서, VDF, HFP, CTFE 및 PAVE로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, VDF, HFP 및 CTFE로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0146] 내열성이 향상되는 점에서, 상기 PTFE가 TFE 단위, VDF 단위 및 HFP 단위를 포함하고, VDF 단위 및 HFP 단위의 함계량이, 전 중합 단위에 대하여 1.0질량% 이하인 것은, 적합한 양태 중 하나이다.
- [0147] 상기 PTFE는, 코어 셀 구조를 갖고 있어도 된다. 코어 셀 구조를 갖는 PTFE로서는, 예를 들어 입자 중에 고분자량의 PTFE의 코어와, 보다 저분자량의 PTFE 또는 변성의 PTFE의 셀을 포함하는 변성 PTFE를 들 수 있다. 이러한 변성 PTFE로서는, 예를 들어 일본 특허 공표 제2005-527652호 공보에 기재되는 PTFE를 들 수 있다.
- [0148] 상기 PTFE는, 강도가 한층 우수한 전극 합제 시트를 형성할 수 있는 점에서, 흡열 피크 온도가 320℃ 이상인 것이 바람직하고, 325℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 330℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 335℃ 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 340℃ 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 342℃ 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 344℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 흡열 피크 온도는, 또한 350℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0149] 상기 흡열 피크 온도는, 300℃ 이상의 온도로 가열한 이력이 없는 불소 수지에 대하여 10℃/분의 승온 속도로 시차 주사 열량 측정 [DSC] 을 행하여 얻어진 용해열 곡선에 있어서의 극소점에 대응하는 온도이다. 하나의 용해 피크 중에 극소점이 2개 이상 있는 경우에는, 각각을 흡열 피크 온도로 한다.
- [0150] 상기 PTFE는, 시차 주사 열량계 [DSC] 를 사용하여 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 용해열 곡선에 있어서, 333 내지 347℃의 범위에 하나 이상의 흡열 피크가 나타나고, 상기 용해열 곡선으로부터 산출되는 290 내지 350℃의 용해열량이 62mJ/mg 이상인 것이 바람직하다.
- [0151] 상기 PTFE는, 강도가 한층 우수한 전극 합제 시트를 형성할 수 있는 점에서, 수 평균 분자량(Mn)이 3.0×10^6 이상인 것이 바람직하고, 3.2×10^6 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.5×10^6 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3.7×10^6 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 4.0×10^6 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 수 평균 분자량은, 또한 7.0×10^6 이하인 것이 바람직하고, 6.5×10^6 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.0×10^6 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5.5×10^6 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 5.0×10^6 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0152] 상기 수 평균 분자량은, 불소 수지를 용융 후에 시차 주사형 열량계(DSC)의 강온 측정을 행하여 건적한 결정화 열로부터, 하기의 문헌에 기재된 방법에 따라서 구한 분자량이다. 측정은 5회 행하고, 최댓값 및 최솟값을 제외한 3개의 값의 평균값을 채용한다.
- [0153] 문헌 : Suwa, T.; Takehisa, M.; Machi, S., J.Appl.Polym.Sci.vol.17, pp.3253(1973).
- [0154] 본 개시의 PTFE 분말은, 예를 들어, PTFE의 수성 분산액을 준비하는 공정 (A), 상기 수성 분산액을 응석시켜 PTFE의 습윤 분말을 얻는 공정 (B), 및 상기 습윤 분말을 저면 및/또는 측면에 통기성이 있는 용기에 배치하고, 150 내지 300℃의 온도에서 2시간 이상의 시간 열처리하여 PTFE 분말을 얻는 공정 (C)를 포함하는 제조 방법에 의해 적합하게 제조할 수 있다.

- [0155] 공정 (A)에 있어서의 상기 수성 분산액은, 예를 들어 유화 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0156] 상기 유화 중합은 공지된 방법에 의해 행할 수 있다. 예를 들어, 음이온성 불소 함유 계면 활성제 및 중합 개시제의 존재 하, 상기 PTFE를 구성하는 데 필요한 모노머의 유화 중합을 수성 매체 중에서 행함으로써, 상기 PTFE의 입자(1차 입자)를 포함하는 수성 분산액이 얻어진다. 상기 유화 중합에 있어서, 필요에 따라, 연쇄 이동제, 완충제, pH 조정제, 안정화 보조제, 분산 안정제, 라디칼 포착제 등을 사용해도 된다.
- [0157] 상기 수성 분산액은, 상술한 불소 함유 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 것이어도 된다.
- [0158] 상기 공정 (A)는 TFE 및 필요에 따라 변성 모노머를 유화 중합하는 공정이어도 된다.
- [0159] 상기 유화 중합은, 예를 들어 음이온성 불소 함유 계면 활성제 및 중합 개시제의 존재 하, 수성 매체 중에서 행할 수 있다.
- [0160] 상기 유화 중합은, 중합 반응기에, 수성 매체, 상기 음이온성 불소 함유 계면 활성제, 모노머 및 필요에 따라 다른 첨가제를 투입하고, 반응기의 내용물을 교반하고, 그리고 반응기를 소정의 중합 온도로 유지하고, 다음으로 소정량의 중합 개시제를 가하여, 중합 반응을 개시함으로써 행할 수 있다. 중합 반응 개시 후에, 목적에 따라서, 모노머, 중합 개시제, 연쇄 이동제 및 상기 계면 활성제 등을 추가 첨가해도 된다.
- [0161] 상기 중합 개시제로서는, 중합 온도 범위에서 라디칼을 발생시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 공지된 유용성 및/또는 수용성의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 또한, 환원제 등과 조합하여 레독스로서 중합을 개시할 수도 있다. 상기 중합 개시제의 농도는, 모노머의 종류, 목적으로 하는 PTFE의 분자량, 반응 속도에 의해 적절히 결정된다.
- [0162] 상기 중합 개시제로서는, 유용성 라디칼 중합 개시제, 또는 수용성 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다.
- [0163] 유용성 라디칼 중합 개시제로서는, 공지된 유용성의 과산화물이면 되고, 예를 들어 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디sec-부틸퍼옥시디카보네이트 등의 디알킬퍼옥시카보네이트류, t-부틸퍼옥시이소부티레이트, t-부틸퍼옥시페발레이트 등의 퍼옥시에스테르류, 디t-부틸퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류 등을, 또한, 디(ω -하이드로-도데카플루오로헵타노일)퍼옥사이드, 디(ω -하이드로-테트라데카플루오로헵타노일)퍼옥사이드, 디(ω -하이드로-헥사데카플루오로노나노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로부틸)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로발레릴)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로헥사노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로헵타노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로옥타노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로노나노일)퍼옥사이드, 디(ω -클로로-헥사플루오로부틸)퍼옥사이드, 디(ω -클로로-데카플루오로헥사노일)퍼옥사이드, 디(ω -클로로-테트라데카플루오로옥타노일)퍼옥사이드, ω -하이드로-도데카플루오로헵타노일- ω -하이드로헥사데카플루오로노나노일-퍼옥사이드, ω -클로로-헥사플루오로부틸- ω -클로로-데카플루오로헥사노일-퍼옥사이드, ω -하이드로도데카플루오로헵타노일-퍼플루오로부틸-퍼옥사이드, 디(디클로로펜타플루오로부타노일)퍼옥사이드, 디(트리클로로옥타플루오로헥사노일)퍼옥사이드, 디(테트라클로로운데카플루오로옥타노일)퍼옥사이드, 디(펜타클로로테트라데카플루오로데카노일)퍼옥사이드, 디(운데카클로로도트리아콘타플루오로도코사노일)퍼옥사이드의 디[퍼클로로(또는 플루오로클로로)아실]퍼옥사이드류 등을 대표적인 것으로서 들 수 있다.
- [0164] 수용성 라디칼 중합 개시제로서는, 공지된 수용성 과산화물이면 되고, 예를 들어, 과황산, 과붕산, 과염소산, 과인산, 과탄산 등의 암모늄염, 칼륨염, 나트륨염, t-부틸퍼말레에이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 디숙신산퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 과황산암모늄, 디숙신산퍼옥사이드가 바람직하다. 설페이트류, 아황산염류와 같은 환원제도 함께 포함해도 되고, 그 사용량은 과산화물에 대하여 0.1 내지 20배이면 된다.
- [0165] 수용성 라디칼 중합 개시제의 첨가량은, 특별히 한정은 없지만, 중합 속도가 현저하게 저하되지 않을 정도의 양(예를 들어, 수 ppm 대수 농도) 이상을 중합의 초기에 일괄하여, 또는 축차적으로, 또는 연속하여 첨가하면 된다. 상한은, 장치면에서 중합 반응열로 제열을 행하면서, 반응 온도를 상승시켜도 되는 범위이며, 보다 바람직한 상한은, 장치면에서 중합 반응열을 제열할 수 있는 범위이다.
- [0166] 상술한 각 물성이 용이하게 얻어지는 점에서, 중합 개시제의 첨가량은, 수성 매체에 대하여 0.1ppm 이상에 상당하는 양이 바람직하고, 1.0ppm 이상에 상당하는 양이 보다 바람직하고, 또한, 100ppm 이하에 상당하는 양이 바람직하고, 10ppm 이하에 상당하는 양이 보다 바람직하다.
- [0167] 예를 들어, 30℃ 이하의 저온에서 중합을 실시하는 경우 등에서는, 중합 개시제로서, 산화제와 환원제를 조합하는 레독스 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 산화제로서는, 과황산염, 유기 과산화물, 과망간산칼륨, 삼아세트산망간, 세립질산암모늄, 브롬산염 등을 들 수 있다. 환원제로서는, 아황산염, 중아황산염, 브롬산염, 디

이민, 옥살산 등을 들 수 있다. 과황산염으로서, 과황산암모늄, 과황산칼륨을 들 수 있다. 아황산염으로서, 아황산나트륨, 아황산암모늄을 들 수 있다. 개시제의 분해 속도를 높이기 위해서, 레독스 개시제의 조합에는, 구리염, 철염을 첨가하는 것도 바람직하다. 구리염으로서, 황산구리(II), 철염으로서 황산철(II)을 들 수 있다.

- [0168] 상기 레독스 개시제로서는, 산화제가, 과망간산 또는 그의 염, 과황산염, 삼아세트산망간, 세륨(IV)염, 혹은 브롬산 또는 그의 염이며, 환원제가, 디카르복실산 또는 그의 염, 혹은 디이민인 것이 바람직하다.
- [0169] 보다 바람직하게는, 산화제가, 과망간산 또는 그의 염, 과황산염, 혹은 브롬산 또는 그의 염이며, 환원제가, 디카르복실산 또는 그의 염이다.
- [0170] 상기 레독스 개시제로서는, 예를 들어, 과망간산칼륨/옥살산, 과망간산칼륨/옥살산암모늄, 삼아세트산망간/옥살산, 삼아세트산망간/옥살산암모늄, 세륨질산암모늄/옥살산, 세륨질산암모늄/옥살산암모늄 등의 조합을 들 수 있다.
- [0171] 레독스 개시제를 사용하는 경우에는, 산화제 또는 환원제 중 어느 것을 미리 중합조에 투입하고, 계속하여 다른 한쪽을 연속적 또는 단속적으로 가하여 중합을 개시시켜도 된다. 예를 들어, 과망간산칼륨/옥살산암모늄을 사용하는 경우, 중합조에 옥살산암모늄을 투입하고, 거기에 과망간산칼륨을 연속적으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0172] 또한, 본 명세서의 레독스 개시제에 있어서, 「과망간산칼륨/옥살산암모늄」이라고 기재된 경우, 과망간산칼륨과 옥살산암모늄의 조합을 의미한다. 다른 화합물에 있어서도 동일하다.
- [0173] 상기 레독스 개시제는 특히, 염인 산화제와 염인 환원제의 조합인 것이 바람직하다.
- [0174] 예를 들어, 상기 염인 산화제는, 과황산염, 과망간산염, 세륨(IV)염 및 브롬산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 과망간산염이 더욱 바람직하고, 과망간산칼륨이 특히 바람직하다.
- [0175] 또한, 상기 염인 환원제는, 옥살산염, 말론산염, 숙신산염, 글루타르산염 및 브롬산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 옥살산염이 더욱 바람직하고, 옥살산암모늄이 특히 바람직하다.
- [0176] 상기 레독스 개시제로서 구체적으로는, 과망간산칼륨/옥살산, 과망간산칼륨/옥살산암모늄, 브롬산칼륨/아황산암모늄, 삼아세트산망간/옥살산암모늄 및 세륨질산암모늄/옥살산암모늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 과망간산칼륨/옥살산, 과망간산칼륨/옥살산암모늄, 브롬산칼륨/아황산암모늄 및 세륨질산암모늄/옥살산암모늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, 과망간산칼륨/옥살산인 것이 더욱 바람직하다.
- [0177] 레독스 개시제를 사용하는 경우, 중합 초기에 산화제와 환원제를 일괄로 첨가해도 되고, 중합 초기에 환원제를 일괄로 첨가하고, 산화제를 연속하여 첨가해도 되고, 중합 초기에 산화제를 일괄로 첨가하고, 환원제를 연속하여 첨가해도 되고, 산화제와 환원제의 양쪽을 연속하여 첨가해도 된다.
- [0178] 상기 레독스 중합 개시제는, 중합 초기에 한쪽을 첨가하고, 남은 한쪽을 연속적으로 첨가하는 경우, SSG가 낮은 PTFE를 얻는 점에서, 서서히 첨가하는 속도를 감속시키는 것이 바람직하고, 또한 중합 도중에 중지하는 것이 바람직하고, 해당 첨가 중지 시기로서는, 중합 반응에 소비되는 전 TFE의 20 내지 40질량%가 소비되기 전이 바람직하다.
- [0179] 중합 개시제로서 레독스 개시제를 사용하는 경우, 수성 매체에 대하여 산화제의 첨가량이 0.1ppm 이상인 것이 바람직하고, 0.3ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.0ppm 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 5ppm 이상인 것이 특히 바람직하고, 10ppm 이상인 것이 특별히 바람직하고, 또한, 10000ppm 이하인 것이 바람직하고, 1000ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10ppm 이하인 것이 보다 더 바람직하다. 환원제의 첨가량은 0.1ppm 이상인 것이 바람직하고, 1.0ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 3ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 5ppm 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 10ppm 이상인 것이 특히 바람직하고, 또한, 10000ppm 이하인 것이 바람직하고, 1000ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10ppm 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0180] 또한, 상기 유화 중합에서 레독스 개시제를 사용하는 경우, 중합 온도는, 100℃ 이하가 바람직하고, 95℃ 이하가 보다 바람직하고, 90℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 10℃ 이상이 바람직하고, 20℃ 이상이 보다 바람직하고, 30℃ 이상이 더욱 바람직하다.

- [0181] 상기 중합 개시제로서는, 결합력, 전극 강도 및 전극의 유연성이 향상되는 점에서, 수용성 라디칼 중합 개시제 및 레독스 개시제가 바람직하다.
- [0182] 상기 수성 매체는, 중합을 행하게 하는 반응 매체이며, 물을 포함하는 액체를 의미한다. 상기 수성 매체는, 물을 포함하는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 물과, 예를 들어, 알코올, 에테르, 케톤 등의 불소 비함유 유기 용매, 및/또는, 비점이 40℃ 이하인 불소 함유 유기 용매를 포함하는 것이어도 된다.
- [0183] 상기 유화 중합에 있어서, 필요에 따라서, 핵 형성제, 연쇄 이동제, 완충제, pH 조정제, 안정화 보조제, 분산 안정제, 라디칼 포착제, 중합 개시제의 분해제, 디카르복실산 등을 사용해도 된다.
- [0184] 상기 유화 중합은, 입자경을 조정할 목적으로, 핵 형성제를 첨가하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 핵 형성제는, 중합 반응의 개시 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 핵 형성제로서는, 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 플루오로폴리에테르, 비이온성 계면 활성제 및 연쇄 이동제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 비이온성 계면 활성제인 것이 보다 바람직하다.
- [0185] 상기 플루오로폴리에테르로서는, 예를 들어, 퍼플루오로폴리에테르(PFPE)산 또는 그의 염을 들 수 있다.
- [0186] 상기 퍼플루오로폴리에테르(PFPE)산 또는 그의 염은, 분자의 주쇄 중의 산소 원자가, 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 포화 불화탄소기에 의해 이격되는 임의의 사슬 구조를 가져도 된다. 또한, 2종 이상의 불화탄소기가, 분자 중에 존재해도 된다. 대표적인 구조는, 하기 식으로 표현되는 반복 단위를 갖는다:
- [0187] $(-CF_2CF_3-CF_2-O-)_n$
- [0188] $(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n$
- [0189] $(-CF_2-CF_2-O-)_n(-CF_2-O-)_m$
- [0190] $(-CF_2-CF_2CF_3-O-)_n(-CF_2-O-)_m$
- [0191] 이들 구조는, Kasai에 의해, J.Appl.Polymer Sci.57, 797(1995)에 기재되어 있다. 이 문헌에 개시되어 있는 바와 같이, 상기 PFPE산 또는 그의 염은, 한쪽의 말단 또는 양쪽의 말단에 카르복실산기 또는 그의 염을 가져도 된다. 상기 PFPE산 또는 그의 염은, 또한, 한쪽의 말단 또는 양쪽의 말단에, 술폰산, 포스폰산기 또는 이들의 염을 가져도 된다. 또한, 상기 PFPE산 또는 그의 염은, 각 말단에 다른 기를 가져도 된다. 단관능성의 PFPE에 대해서는, 분자의 다른 쪽 말단은, 통상, 과불소화되어 있지만, 수소 또는 염소 원자를 함유해도 된다. 상기 PFPE산 또는 그의 염은, 적어도 2개의 에테르 산소, 바람직하게는 적어도 4개의 에테르 산소, 보다 더 바람직하게는 적어도 6개의 에테르 산소를 갖는다. 바람직하게는, 에테르 산소를 이격하는 불화탄소기 중 적어도 하나, 보다 바람직하게는, 이러한 불화탄소기 중 적어도 2개는, 2 또는 3개의 탄소 원자를 갖는다. 보다 더 바람직하게는, 에테르 산소를 이격시키는 불화탄소기의 적어도 50%는, 2 또는 3개의 탄소 원자를 갖는다. 또한, 바람직하게는, 상기 PFPE산 또는 그의 염은, 합계로 적어도 15개의 탄소 원자를 갖고, 예를 들어, 상기의 반복 단위 구조 중의 n 또는 n+m의 바람직한 최솟값은, 적어도 5이다. 하나의 말단 또는 양쪽의 말단에 산기를 갖는 2개 이상의 상기 PFPE산 또는 그의 염이, 본 개시의 제조 방법에 사용될 수 있다. 상기 PFPE산 또는 그의 염은, 바람직하게는, 6000g/몰 미만의 수 평균 분자량을 갖는다.
- [0192] PTFE를 한층 고분자량화할 수 있고, 전극 합제 시트의 강도를 향상시킬 수 있는 점에서, 상기 유화 중합은, 라디칼 포착제 또는 중합 개시제의 분해제를 첨가하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 라디칼 포착제 또는 중합 개시제의 분해제는, 중합 반응의 개시 후, 바람직하게는, 중합 반응에 소비되는 전 TFE의 10질량% 이상, 바람직하게는 20질량% 이상이 중합되기 전에 첨가하는 것이 바람직하고, 또한, 50질량% 이하, 바람직하게는 40질량% 이하가 중합되기 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 후술하는 탈압 및 재승압을 행하는 경우에는, 그 후에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0193] 상기 라디칼 포착제로서는, 중합계 내의 유리기에 부가 혹은 연쇄 이동한 후에 재개시 능력을 갖지 않는 화합물이 사용된다. 구체적으로는, 1차 라디칼 또는 성장 라디칼과 용이하게 연쇄 이동 반응을 일으키고, 그 후 단량체와 반응하지 않는 안정 라디칼을 생성하거나, 혹은, 1차 라디칼 또는 성장 라디칼과 용이하게 부가 반응을 일으켜 안정 라디칼을 생성하는 기능을 갖는 화합물이 사용된다.
- [0194] 일반적으로 연쇄 이동제라고 불리는 것은, 그 활성은 연쇄 이동 상수와 재개시 효율로 특징지어지지만 연쇄 이동제 중에서도 재개시 효율이 거의 0%인 것이 라디칼 포착제라고 칭해진다.

- [0195] 상기 라디칼 포착제는, 예를 들어, 중합 온도에 있어서의 TFE와의 연쇄 이동 상수가 중합 속도 상수보다 크고, 또한, 재개시 효율이 실질적으로 제로%인 화합물이라고 할 수도 있다. 「재개시 효율이 실질적으로 제로%」란, 발생한 라디칼이 라디칼 포착제를 안정 라디칼로 하는 것을 의미한다.
- [0196] 바람직하게는, 중합 온도에 있어서의 TFE와의 연쇄 이동 상수(C_s)=(연쇄 이동 속도 상수(k_c)/중합 속도 상수(k_p))가 0.1보다 큰 화합물이며, 상기 화합물은, 연쇄 이동 상수(C_s)가 0.5 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0 이상인 것이 더욱 바람직하고, 5.0 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 10 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0197] 상기 라디칼 포착제로서는, 예를 들어, 방향족 히드록시 화합물, 방향족 아민류, N,N-디에틸히드록실아민, 퀴논 화합물, 테르펜, 티오시안산염 및 염화제2 구리($CuCl_2$)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0198] 방향족 히드록시 화합물로서는, 비치환 페놀, 다가 페놀, 살리실산, m- 또는 p-의 살리실산, 갈산, 나프톨 등을 들 수 있다.
- [0199] 상기 비치환 페놀로서는, o-, m- 또는 p-의 니트로페놀, o-, m- 또는 p-의 아미노페놀, p-니트로소페놀 등을 들 수 있다. 다가 페놀로서는, 카테콜, 레조르신, 하이드로퀴논, 피로갈롤, 플로로글루신, 나프토크레조르시놀 등을 들 수 있다.
- [0200] 방향족 아민류로서는, o-, m- 또는 p-의 페닐렌디아민, 벤지딘 등을 들 수 있다.
- [0201] 상기 퀴논 화합물로서는, o-, m- 또는 p-의 벤조퀴논, 1,4-나프토크논, 알리자린 등을 들 수 있다.
- [0202] 티오시안산염으로서, 티오시안산암모늄(NH_4SCN), 티오시안산칼륨($KSCN$), 티오시안산나트륨($NaSCN$) 등을 들 수 있다.
- [0203] 상기 라디칼 포착제로서는, 그 중에서도, 방향족 히드록시 화합물이 바람직하고, 비치환 페놀 또는 다가 페놀이 보다 바람직하고, 하이드로퀴논이 더욱 바람직하다.
- [0204] 상기 라디칼 포착제의 첨가량은, 표준 비중을 적절하게 작게 하는 관점에서, 중합 개시제 농도의 3 내지 500% (몰 기준)에 상당하는 양이 바람직하다. 보다 바람직한 하한은 10%(몰 기준)이며, 더욱 바람직하게는 15%(몰 기준)이다. 보다 바람직한 상한은 400%(몰 기준)이며, 더욱 바람직하게는 300%(몰 기준)이다.
- [0205] 상기 중합 개시제의 분해제로서는, 사용하는 중합 개시제를 분해할 수 있는 화합물이면 되고, 예를 들어, 아황산염, 중아황산염, 브롬산염, 디이민, 디이민염, 옥살산, 옥살산염, 구리염 및 철염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 아황산염으로서, 아황산나트륨, 아황산암모늄을 들 수 있다. 구리염로서는, 황산구리(II), 철염으로서 황산철(II)을 들 수 있다.
- [0206] 상기 분해제의 첨가량은, 표준 비중을 적절하게 작게 하는 관점에서, 개시제 농도의 3 내지 500%(몰 기준)에 상당하는 양이 바람직하다. 보다 바람직한 하한은 10%(몰 기준)이며, 더욱 바람직하게는 15%(몰 기준)이다. 보다 바람직한 상한은 400%(몰 기준)이며, 더욱 바람직하게는 300%(몰 기준)이다.
- [0207] 상기 유화 중합은, 중합 중에 발생하는 응고물의 양을 감소시키기 위하여 수성 매체에 대하여 5 내지 500ppm의 디카르복실산의 존재 하에 행해지고, 10 내지 200ppm의 디카르복실산의 존재 하에 행하는 것이 바람직하다. 상기 디카르복실산이 수성 매체에 대하여 너무 적으면, 충분한 효과가 얻어지지 않을 우려가 있고, 너무 많으면, 연쇄 이동 반응이 일어나, 얻어지는 폴리머가 저분자량의 것이 될 우려가 있다. 상기 디카르복실산은, 150ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 디카르복실산은, 중합 반응의 개시 전에 첨가해도 되고, 중합 도중에 첨가해도 된다.
- [0208] 상기 디카르복실산으로서, 예를 들어, 일반식: $HOOCRCOOH$ (식 중, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 나타냄)으로 표현되는 것이 바람직하고, 숙신산, 말론산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산이 보다 바람직하고, 숙신산이 더욱 바람직하다.
- [0209] 상기 유화 중합에 있어서, 중합 온도, 중합 압력은, 사용하는 모노머의 종류, 목적으로 하는 PTFE의 분자량, 반응 속도에 의해 적절히 결정된다. 통상, 중합 온도는, 5 내지 150℃이며, 10℃ 이상이 바람직하고, 30℃ 이상이 보다 바람직하고, 50℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 120℃ 이하가 보다 바람직하고, 100℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0210] 중합 압력은, 0.05 내지 10MPaG이다. 중합 압력은, 0.3MPaG 이상이 보다 바람직하고, 0.5MPaG 이상이 더욱 바

람직하다. 또한, 5.0MPaG 이하가 보다 바람직하고, 3.0MPaG 이하가 더욱 바람직하다.

- [0211] 변성 모노머로서 VDF를 사용하는 경우, 상기 유화 중합에 있어서는, 상술한 각 물성이 용이하게 얻어지는 점에서, 중합 개시 시(개시제 첨가 시)의 반응기 내의 가스 중의 VDF 농도를 0.001몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.01몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 농도는, 또한, 15몰% 이하이면 되고, 6.0몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 5.0몰% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 3.0몰% 이하로 하는 것이 보다 더 바람직하고, 1.0몰% 이하로 하는 것이 특히 바람직하다. 상기 VDF 농도는, 그 후, 중합 반응의 종료까지 유지해도 되고, 도중에 탈압을 실시해도 상관없다. VDF는 중합 개시 전에 일괄로 투입하는 것이 바람직하지만, 일부를 중합 개시 후에 연속적 또는 단속적으로 첨가해도 된다.
- [0212] 변성 모노머로서 VDF를 사용하는 경우, 상기 유화 중합에 있어서는, VDF를 중합 용기에 투입한 후, 중합이 종료될 때까지, 탈압을 행하지 않는 것이 바람직하다. 이에 의해, 중합의 마지막까지 VDF를 계 중에 남길 수 있어, 얻어지는 PTFE를 사용한 전극 합제 시트의 강도를 한층 높게 할 수 있다.
- [0213] 변성 모노머로서 HFP를 사용하는 경우, 상기 유화 중합에 있어서는, 상술한 각 물성이 용이하게 얻어지는 점에서, 중합 개시 시(개시제 첨가 시)의 반응기 내의 가스 중 HFP 농도를 0.01 내지 3.0몰%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 중합 반응에 소비되는 전 TFE의 40질량%가 중합되는 시점에서의 반응기 내의 가스 중 HFP 농도가 0 몰%보다 크고 0.2몰% 이하인 것이 바람직하다. 상기 HFP 농도는, 그 후, 중합 반응의 종료까지 유지하는 것이 바람직하다. HFP는 중합 개시 전에 일괄로 투입해도 되고, 일부를 중합 개시 전에 투입하고, 중합 개시 후에 연속적 또는 단속적으로 첨가해도 된다. HFP가 중합 반응의 마지막까지 남도록 함으로써, 얻어지는 PTFE를 사용한 전극 합제 시트의 강도가 높음에도 불구하고, 압출 압력이 저하된다.
- [0214] 변성 모노머로서 HFP를 사용하는 경우, 상기 유화 중합에 있어서는, 얻어지는 PTFE를 사용한 전극 합제 시트의 강도가 한층 향상되는 점에서, 중합 반응에 소비되는 전 TFE의 5 내지 40질량%가 중합되기 전에 탈압하고, 그 후 TFE에만 의해 재승압하는 것이 바람직하다.
- [0215] 상기 탈압은, 반응기 내의 압력이 0.2MPaG 이하가 되도록 행하는 것이 바람직하고, 0.1MPaG 이하가 되도록 행하는 것이 보다 바람직하고, 0.05MPaG 이하가 되도록 행하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 0.0MPaG 이상이 되도록 행하는 것이 바람직하다.
- [0216] 또한, 상기 탈압, 재승압은 복수회 행해도 된다. 탈압은 진공 펌프를 사용하여 감압 하까지 행해도 된다.
- [0217] 변성 모노머로서 CTFE를 사용하는 경우, 상기 유화 중합에 있어서는, 상술한 각 물성이 용이하게 얻어지는 점에서, 중합 개시 시(개시제 첨가 시)의 반응기 내의 가스 중의 CTFE 농도를 0.001몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.01몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 농도는, 또한, 3.0몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 1.0몰% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 CTFE 농도는, 그 후, 중합 반응의 종료까지 유지해도 되고, 도중에 탈압을 실시해도 상관없다. CTFE는 중합 개시 전에 일괄로 투입하는 것이 바람직하지만, 일부를 중합 개시 후에 연속적 또는 단속적으로 첨가해도 된다.
- [0218] 변성 모노머로서 CTFE를 사용하는 경우, 상기 유화 중합에 있어서는, CTFE를 중합 용기에 투입한 후, 중합이 종료될 때까지, 탈압을 행하지 않는 것이 바람직하다. 이에 의해, 중합의 마지막까지 CTFE를 계 중에 남길 수 있어, 얻어지는 PTFE를 사용한 전극 합제 시트의 강도를 한층 높게 할 수 있다.
- [0219] 공정 (B)에 있어서의 응석은, 공지된 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0220] 공정 (C)에 있어서는, 공정 (B)에서 얻어진 습윤 분말을 저면 및/또는 측면에 통기성이 있는 용기에 배치하고, 130 내지 300℃의 온도에서 2시간 이상의 시간 열처리하는 공정이다. 이와 같이 매우 한정된 조건 하에서 열처리함으로써, 상기 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 물과 함께 효율적으로 제거할 수 있고, 당해 불소 함유 화합물 및 수분의 함유량을 상술한 범위 내로 할 수 있다.
- [0221] 공정 (C)에 있어서의 열처리의 온도는, 수분 및 불소 함유 화합물을 한층 효율적으로 제거할 수 있는 점에서, 140℃ 이상인 것이 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 160℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 180℃ 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 200℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 220℃ 이상인 것이 특히 바람직하고, 또한 280℃ 이하인 것이 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0222] 공정 (C)에 있어서의 열처리의 시간은, 수분 및 불소 함유 화합물을 한층 효율적으로 제거할 수 있는 점에서, 5시간 이상인 것이 바람직하고, 10시간 이상인 것이 보다 바람직하고, 15시간 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 100시간인 것이 바람직하고, 50시간인 것이 보다 바람직하고, 30시간

인 것이 더욱 바람직하다.

- [0223] 공정 (C)에 있어서의 풍속은, 수분 및 불소 함유 화합물을 한층 효율적으로 제거할 수 있는 점에서, 0.01m/s 이상인 것이 바람직하고, 0.03m/s 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.05m/s 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.1m/s 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 또한, 분말의 비산을 억제하는 관점에서, 50m/s 이하가 바람직하고, 30m/s 이하가 보다 바람직하고, 10m/s 이하가 더욱 바람직하다.
- [0224] 공정 (C)에 있어서의 열처리는, 전기로 또는 스팀로를 사용하여 행할 수 있다. 예를 들어, 병행류 상자형 전기로, 통기식 상자형 전기로, 통기식 컨베이어식 전기로, 밴드 전기로, 복사식 컨베이어식 전기로, 유동층 전기로, 진공 전기로, 교반식 전기로, 기류식 전기로, 열풍 순환식 전기로 등의 전기로, 또는, 상기에 대응하는 스팀로(상기 각 전기로의 장치명에 있어서의 전기로를 스팀로로 바꾸어 읽은 장치)를 사용하여 행할 수 있다. 수분 및 불소 함유 화합물을 한층 효율적으로 제거할 수 있는 점에서, 병행류 상자형 전기로, 통기식 상자형 전기로, 통기식 컨베이어식 전기로, 밴드 전기로, 유동층 전기로, 열풍 순환식 전기로, 상기에 대응하는 스팀로(상기 각 전기로의 장치명에 있어서의 전기로를 스팀로로 바꾸어 읽은 장치)가 바람직하다.
- [0225] 공정 (C)에 있어서의 열처리는, 상기 습윤 분말을 저면 및/또는 측면에 통기성이 있는 용기에 배치하여 행한다. 상기 저면 및/또는 측면에 통기성이 있는 용기는, 상기 열처리 온도에 견딜 수 있는 것이면 되지만, 스테인리스 등의 금속제인 것이 바람직하다.
- [0226] 상기 저면 및/또는 측면에 통기성이 있는 용기로서는, 저면 및/또는 측면에 통기성을 갖는 트레이(배트)가 바람직하고, 저면 및/또는 측면이 메쉬로 제작된 트레이(메쉬 트레이)가 더욱 바람직하다.
- [0227] 상기 메쉬는, 직망과 편칭 메탈 중 어느 것인 것이 바람직하다.
- [0228] 상기 메쉬의 눈 크기는, 2000 μ m 이하(ASTM 규격의 10 메쉬 이상)가 바람직하고, 595 μ m 이하(30 메쉬 이상)가 보다 바람직하고, 297 μ m 이하(50 메쉬 이상)가 더욱 바람직하고, 177 μ m 이하(80 메쉬 이상)가 보다 더 바람직하고, 149 μ m 이하(100 메쉬 이상)가 특별히 바람직하고, 74 μ m 이하(200 메쉬 이상)가 특히 바람직하다. 또한, 25 μ m 이상(500 메쉬 이하)이 바람직하다.
- [0229] 상기 메쉬가 직망인 경우의 직조 방법으로서, 예를 들어, 평직, 능직, 평 첩직, 능첩직을 들 수 있다.
- [0230] 상기 메쉬가 편칭 메탈인 경우의 개공률은, 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, 30% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 95% 이하가 바람직하다.
- [0231] 공정 (C)에 있어서, 상기 습윤 분말의 배치량은, 수분 및 불소 함유 화합물을 한층 효율적으로 제거할 수 있는 점에서, 10g/cm³ 이하인 것이 바람직하고, 8g/cm³ 이하인 것이 보다 바람직하고, 5g/cm³ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3g/cm³ 이하인 것이 특히 바람직하고, 또한, 0.01g/cm³ 이상인 것이 바람직하고, 0.05g/cm³ 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1g/cm³ 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0232] 공정 (C)에 있어서 열처리하는 습윤 분말의 수분 함유량은, 수분 및 불소 함유 화합물을 한층 효율적으로 제거할 수 있는 점에서, 상기 습윤 분말에 대하여 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 150질량% 이하인 것이 바람직하고, 100질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0233] 본 개시의 PTFE 분말은, 전극용 바인더에 사용된다. 상기 전극용 바인더에 있어서, 본 개시의 PTFE 분말을 단독으로 사용해도 되고, 다른 재료(예를 들어, PTFE 이외의 폴리머)와 혼합하여 사용해도 되지만, 본 개시의 PTFE 분말을 실질적으로 단독으로 사용하는 것이 바람직하고, 단독으로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 개시의 PTFE 분말을 실질적으로 단독으로 사용한다는 것은, 전극용 바인더 중의 PTFE 분말의 양이 후술하는 범위 내가 되도록 사용하는 것을 의미한다.
- [0234] 본 개시는, 실질적으로 PTFE 분말만을 포함하는 전극용 바인더이며, 상기 PTFE 분말은, 수분 및 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 전극용 바인더를 제공한다.
- [0235] 본 개시의 바인더는 특정 PTFE 분말을 포함하므로, 지속 가능한 제품이고, 또한 전지 셀 내부의 가스 발생 및 전지 특성의 열화(예를 들어, 고온 보존 시의 용량의 저하)를 억제할 수 있다. 또한, 전극 강도를 향상시킬 수도 있다. 또한, 분체인 채로 전극 활물질과 혼합할 수 있으므로, 유기 용제를 사용할 필요가 없어, 유기 용제의 사용에 의한 공정 및 비용을 삭감할 수 있다.
- [0236] 본 개시의 바인더에 있어서의 PTFE 분말로서는, 상술한 본 개시의 PTFE 분말과 마찬가지로 사용할 수

있고, 적합한 양태도 마찬가지이다.

- [0237] 본 개시의 바인더는 실질적으로 상기 PTFE 분말만을 포함한다. 이에 의해, 상기 PTFE 분말에 의한 효과를 현저하게 발휘시킬 수 있다. 실질적으로 상기 PTFE 분말만을 포함한다는 것은, 상기 PTFE 분말의 함유량이, 상기 바인더에 대하여 95.0질량% 이상인 것을 의미한다.
- [0238] 상기 PTFE 분말의 함유량은, 상기 바인더에 대하여 98.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 99.0질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99.5질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99.9질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 99.95질량% 이상인 것이 가장 바람직하다.
- [0239] 본 개시의 바인더가 상기 PTFE 분말만을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0240] 본 개시의 바인더는 유기 용제를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이에 의해, 유기 용제의 사용에 의한 공정 및 비용을 삭감할 수 있다. 유기 용제를 실질적으로 포함하지 않는다는 것은, 상기 바인더에 대한 유기 용제 함유량이 5질량% 이하인 것을 의미한다.
- [0241] 상기 유기 용제 함유량은, 3질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.01질량% 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 0.001질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0242] 본 개시의 바인더의 형태는, 분말인 것이 바람직하다.
- [0243] 본 개시의 바인더는 리튬 이온 전지 등의 이차 전지의 전극용 바인더로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0244] 본 개시는, 상술한 본 개시의 PTFE 분말 또는 본 개시의 전극용 바인더와, 전극 활물질을 포함하는 전극 합제도 제공한다. 본 개시의 전극 합제를 사용하면, 지속 가능한 제품이며, 또한 전지 셀 내부의 가스 발생 및 전지 특성의 열화(예를 들어, 고온 보존 시의 용량의 저하)를 억제하는 것이 가능한 전극이 얻어진다. 또한, 전극 강도를 향상시킬 수도 있다. 또한, 바인더의 양이 적어도, 전극 활물질을 보유 지지할 수 있다.
- [0245] 상기 전극 활물질로서는, 정극 활물질 및 부극 활물질을 들 수 있다.
- [0246] 정극 활물질로서는, 전기 화학적으로 알칼리 금속 이온을 흡장·방출 가능한 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 알칼리 금속과 적어도 1종의 전이 금속을 함유하는 물질이 바람직하다. 구체예로서는, 알칼리 금속 함유 전이 금속 복합 산화물, 알칼리 금속 함유 전이 금속 인산 화합물, 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 정극 활물질로서는, 특히, 고전압을 만들어 내는 알칼리 금속 함유 전이 금속 복합 산화물이 바람직하다. 상기 알칼리 금속 이온으로서, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등을 들 수 있다. 바람직한 양태에 있어서, 알칼리 금속 이온은, 리튬 이온일 수 있다. 즉, 이 양태에 있어서, 알칼리 금속 이온 이차 전지는, 리튬 이온 이차 전지이다.
- [0247] 상기 알칼리 금속 함유 전이 금속 복합 산화물로서는, 예를 들어,
- [0248] 식: $M_aMn_{2-b}M^1_bO_4$
- [0249] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며; $0.9 \leq a$; $0 \leq b \leq 1.5$; M^1 은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속)으로 표현되는 리튬·망간 스피넬 복합 산화물,
- [0250] 식: $MNi_{1-c}M^2_cO_2$
- [0251] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며; $0 \leq c \leq 0.5$; M^2 는 Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속)으로 표현되는 리튬·니켈 복합 산화물, 또는,
- [0252] 식: $MCo_{1-d}M^3_dO_2$
- [0253] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며; $0 \leq d \leq 0.5$; M^3 은 Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속)으로 표현되는 리튬·코발트 복합 산화물을 들 수 있다. 상기에 있어서, M은, 바람직하게는, Li, Na 및 K로

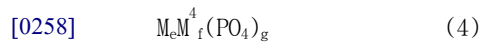
이루어지는 군에서 선택되는 1종의 금속이며, 보다 바람직하게는 Li 또는 Na이며, 더욱 바람직하게는 Li이다.

[0254] 그 중에서도, 에너지 밀도가 높고, 고출력의 이차 전지를 제공할 수 있는 점으로부터, MCo_2 , MnO_2 , $MNiO_2$, Mn_2O_4 , $MNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 또는 $MNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 등이 바람직하고, 하기 일반식 (3)으로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0256] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며, M^5 는 Fe, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, $(h+i+j+k)=1.0$, $0 \leq h \leq 1.0$, $0 \leq i \leq 1.0$, $0 \leq j \leq 1.5$, $0 \leq k \leq 0.2$ 이다)

[0257] 상기 알칼리 금속 함유 전이 금속 인산 화합물로서는, 예를 들어, 하기 식 (4):



[0259] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며, M^4 는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, $0.5 \leq e \leq 3$, $1 \leq f \leq 2$, $1 \leq g \leq 3$ 이다)로 표현되는 화합물을 들 수 있다. 상기에 있어서, M은, 바람직하게는, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 금속이며, 보다 바람직하게는 Li 또는 Na이며, 더욱 바람직하게는 Li이다.

[0260] 상기 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 전이 금속으로서, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체예로서는, 예를 들어, $LiFePO_4$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$ 등의 인산철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산코발트류, 이들 리튬 전이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등의 다른 원소로 치환한 것 등을 들 수 있다. 상기 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물로서는, 올리빈형 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0261] 기타 정극 활물질로서는, $MFePO_4$, $MNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $M_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$, $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$, MV_3O_6 , M_2MnO_3 등을 들 수 있다. 특히, M_2MnO_3 , $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ 등의 정극 활물질은, 4.4V를 초과하는 전압이나, 4.6V 이상의 전압에서 이차 전지를 작동시킨 경우에도, 결정 구조가 붕괴되지 않는 점에서 바람직하다. 따라서, 상기에 예시한 정극 활물질을 포함하는 정극재를 사용한 이차 전지 등의 전기 화학 디바이스는, 고온에서 보관한 경우에도, 잔존 용량이 저하되기 어렵고, 저항 증가율도 변화하기 어려운 데다, 고전압에서 작동시켜도 전지 성능이 열화되지 않는 점에서, 바람직하다.

[0262] 기타 정극 활물질로서, M_2MnO_3 과 MM^6O_2 (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며, M^6 은, Co, Ni, Mn, Fe 등의 전이 금속)의 고용체 재료 등도 들 수 있다.

[0263] 상기 고용체 재료로서는, 예를 들어, 일반식 $Mx[Mn_{(1-y)}M^7_y]O_z$ 로 표현되는 알칼리 금속 망간 산화물이다. 여기서 식 중의 M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이며, M^7 은, M 및 Mn 이외의 적어도 1종의 금속 원소를 포함하고, 예를 들어, Co, Ni, Fe, Ti, Mo, W, Cr, Zr 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하고 있다. 또한, 식 중의 x, y, z의 값은, $1 < x < 2$, $0 \leq y < 1$, $1.5 < z < 3$ 의 범위이다. 그 중에서도, $Li_{1.2}Mn_{0.5}Co_{0.14}Ni_{0.14}O_2$ 와 같은 Li_2MnO_3 을 베이스로 $LiNiO_2$ 나 $LiCoO_2$ 를 고용한 망간 함유 고용체 재료는, 고에너지 밀도를 갖는 알칼리 금속 이온 이차 전지를 제공할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0264] 또한, 정극 활물질에 인산리튬을 포함시키면, 연속 충전 특성이 향상되므로 바람직하다. 인산리튬의 사용에 제한은 없지만, 상기한 정극 활물질과 인산리튬을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 인산리튬의 양은 상기 정극 활물질과 인산리튬의 합계에 대하여, 하한이, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 상한이, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 8질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하이다.

[0265] 상기 도전성 고분자로서는, p-도핑형의 도전성 고분자나 n-도핑형의 도전성 고분자를 들 수 있다. 도전성 고분자로서는, 폴리아세틸렌계, 폴리페닐렌계, 복소환 폴리머, 이온성 폴리머, 래더 및 네트워크상 폴리머 등을 들

수 있다.

- [0266] 또한, 상기 정극 활물질의 표면에, 이것과는 다른 조성의 물질이 부착된 것을 사용해도 된다. 표면 부착 물질로서는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄소 등을 들 수 있다.
- [0267] 이들 표면 부착 물질은, 예를 들어, 용매에 용해 또는 현탁시켜서 해당 정극 활물질에 함침 첨가, 건조시키는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 해당 정극 활물질에 함침 첨가 후, 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하여 동시에 소성하는 방법 등에 의해 해당 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다. 또한, 탄소를 부착시키는 경우에는, 탄소질을, 예를 들어, 활성탄 등의 형태로 나중에 기계적으로 부착시키는 방법을 사용할 수도 있다.
- [0268] 표면 부착 물질의 양으로서, 상기 정극 활물질에 대하여 질량으로, 하한으로서 바람직하게는 0.1ppm 이상, 보다 바람직하게는 1ppm 이상, 더욱 바람직하게는 10ppm 이상, 상한으로서, 바람직하게는 20% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하로 사용된다. 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있어, 전지 수명을 향상시킬 수 있지만, 그 부착량이 너무 적은 경우 그 효과는 충분히 발현되지 않고, 너무 많은 경우에는, 리튬 이온의 출입을 저해하기 때문에 저항이 증가하는 경우가 있다.
- [0269] 정극 활물질의 입자의 형상은, 종래 사용되는 것과 같은, 괴상, 다면체상, 구상, 타원 구상, 판상, 침상, 주상 등을 들 수 있다. 또한, 1차 입자가 응집하여, 2차 입자를 형성하고 있어도 된다.
- [0270] 정극 활물질의 탭 밀도는, 바람직하게는 0.5g/cm³ 이상, 보다 바람직하게는 0.8g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 1.0g/cm³ 이상이다. 해당 정극 활물질의 탭 밀도가 상기 하한을 하회하면 정극 활물질층 형성 시에, 필요한 분산매량이 증가함과 함께, 도전재나 바인더의 필요량이 증가하고, 정극 활물질층으로의 정극 활물질의 충전율이 제약되어, 전지 용량이 제약되는 경우가 있다. 탭 밀도가 높은 복합 산화물 분체를 사용함으로써, 고밀도의 정극 활물질층을 형성할 수 있다. 탭 밀도는 일반적으로 클수록 바람직하고, 특별히 상한은 없지만, 너무 크면, 정극 활물질층 내에 있어서의 전해액을 매체로 한 리튬 이온의 확산이 율속이 되어, 부하 특성이 저하되기 쉬워지는 경우가 있기 때문에, 상한은, 바람직하게는 4.0g/cm³ 이하, 보다 바람직하게는 3.7g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 3.5g/cm³ 이하이다.
- [0271] 상기 탭 밀도는, 정극 활물질 분체 5 내지 10g을 10ml의 유리제 메스실린더에 넣고, 스트로크 약 20mm로 200회 탭했을 때의 분체 충전 밀도(탭 밀도) g/cm³로서 구한다.
- [0272] 정극 활물질의 입자의 메디안 직경 d50(1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는 2차 입자경)은 바람직하게는 0.3 μ m 이상, 보다 바람직하게는 0.5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 μ m 이상, 가장 바람직하게는 1.0 μ m 이상이며, 또한, 바람직하게는 30 μ m 이하, 보다 바람직하게는 27 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 25 μ m 이하, 가장 바람직하게는 22 μ m 이하이다. 상기 하한을 하회하면, 고탭 밀도품이 얻어지지 않게 되는 경우가 있고, 상한을 초과하면 입자 내의 리튬의 확산에 시간이 걸리기 때문에, 전지 성능의 저하를 초래하거나, 전지의 정극 제작, 즉 활물질과 도전재나 바인더 등을 용매로 슬러리화하여, 박막상으로 도포할 때 줄무늬가 생기는 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다. 여기서, 다른 메디안 직경 d50을 가지는 상기 정극 활물질을 2종류 이상 혼합함으로써, 정극 제작 시의 충전성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0273] 상기 메디안 직경 d50은, 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된다. 입도 분포계로서 HORIBA사제 LA-920을 사용하는 경우, 측정 시에 사용하는 분산매로서, 0.1질량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하고, 5분간의 초음파 분산 후에 측정 굴절률 1.24를 설정하여 측정된다.
- [0274] 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는, 상기 정극 활물질의 평균 1차 입자경으로서, 바람직하게는 0.05 μ m 이상, 보다 바람직하게는 0.1 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 μ m 이상이며, 상한은, 바람직하게는 5 μ m 이하, 보다 바람직하게는 4 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 3 μ m 이하, 가장 바람직하게는 2 μ m 이하이다. 상기 상한을 초과하면 구상의 2차 입자를 형성하기 어려워, 분체 충전성에 악영향을 미치거나, 비표면적이 크게 저하되거나 하기 때문에, 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아지는 경우가 있다. 반대로, 상기 하한을 하회하면, 통상, 결정이 미발달이기 때문에 충방전의 가역성이 떨어지는 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다.
- [0275] 상기 평균 1차 입자경은, 주사 전자 현미경(SEM)을 사용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는, 10000배의 배

울의 사진에서, 수평 방향의 직선에 대한 1차 입자의 좌우의 경계선에 의한 절편의 최장의 값을, 임의의 50개의 1차 입자에 대하여 구하고, 평균값을 취함으로써 구해진다.

- [0276] 정극 활물질의 BET 비표면적은, 바람직하게는 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 상한은 바람직하게는 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 보다 바람직하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. BET 비표면적이 이 범위보다도 작으면 전지 성능이 저하되기 쉽고, 크면 탭 밀도가 높아지기 어려워져, 정극 활물질층 형성 시의 도포성에 문제가 발생하기 쉬운 경우가 있다.
- [0277] 상기 BET 비표면적은, 표면적계(예를 들어, 오퀴라 리켄사제 전자동 표면적 측정 장치)를 사용하여, 시료에 대하여 질소 유통 하 150°C 에서 30분간, 예비 건조를 행한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하고, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET 1점법에 의해 측정된 값으로 정의된다.
- [0278] 본 개시의 이차 전지가, 하이브리드 자동차용이나 분산 전원용의 대형 리튬 이온 이차 전지로서 사용되는 경우, 고출력이 요구되기 때문에, 상기 정극 활물질의 입자는 2차 입자가 주체가 되는 것이 바람직하다. 상기 정극 활물질의 입자는, 2차 입자의 평균 입자경이 $40\mu\text{m}$ 이하이고, 또한, 평균 1차 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 미립자를, 0.5 내지 7.0체적% 포함하는 것인 것이 바람직하다. 평균 1차 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 미립자를 함유시킴으로써, 전해액과의 접촉 면적이 커져, 전극 합제와 전해액 사이에서의 리튬 이온의 확산을 보다 빠르게 할 수 있고, 그 결과, 전지의 출력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0279] 정극 활물질의 제조법으로서, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 사용된다. 특히 구상 내지 타원 구상의 활물질을 제작하기 위해서는 다양한 방법을 생각할 수 있지만, 예를 들어, 전이 금속의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산하고, 교반을 하면서 pH를 조절하여 구상의 전구체를 제작 회수하고, 이것을 필요에 따라서 건조시킨 후, LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 등의 Li원을 첨가하여 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0280] 정극의 제조를 위해서, 상기한 정극 활물질을 단독으로 사용해도 되고, 다른 조성의 2종 이상을, 임의의 조합 또는 비율로 병용해도 된다. 이 경우의 바람직한 조합으로서는, LiCoO_2 와 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 등의 삼원계의 조합, LiCoO_2 와 LiMn_2O_4 혹은 이 Mn의 일부를 다른 전이 금속 등으로 치환한 것의 조합, 혹은 LiFePO_4 와 LiCoO_2 혹은 이 Co의 일부를 다른 전이 금속 등으로 치환한 것의 조합을 들 수 있다.
- [0281] 상기 정극 활물질의 함유량은, 전지 용량이 높은 점에서, 정극 합제의 50 내지 99.5질량%가 바람직하고, 80 내지 99질량%가 보다 바람직하다. 또한, 정극 활물질층 중의 함유량은, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 82질량% 이상, 특히 바람직하게는 84질량% 이상이다. 또한 상한은, 바람직하게는 99질량% 이하, 보다 바람직하게는 98질량% 이하이다. 정극 활물질층 중의 정극 활물질의 함유량이 낮으면 전기 용량이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 함유량이 너무 높으면 정극의 강도가 부족한 경우가 있다.
- [0282] 부극 활물질로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 리튬 금속, 인조 흑연, 흑연 탄소 섬유, 수지 소성 탄소, 열분해 기상 성장 탄소, 코크스, 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 푸르푸릴알코올 수지 소성 탄소, 폴리아센, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 천연 흑연, 및 난흑연화성 탄소 등의 탄소질 재료를 포함하는 것, 규소 및 규소 합금 등의 실리콘 함유 화합물, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등으로부터 선택되는 어느 것, 또는 2종류 이상의 혼합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소질 재료를 적어도 일부에 포함하는 것이나, 실리콘 함유 화합물을 특히 적당하게 사용할 수 있다.
- [0283] 본 개시에 있어서 사용하는 부극 활물질은, 규소를 구성 원소에 포함하는 것이 적합하다. 규소를 구성 원소에 포함하는 것으로 함으로써, 고용량인 전지를 제작할 수 있다.
- [0284] 규소를 포함하는 재료로서는, 규소 입자, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표현되는 산화규소 입자, 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 이들을 사용함으로써, 보다 초회 충방전 효율이 높고, 고용량이며 또한 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 부극 합제가 얻어진다.
- [0285] 본 개시에 있어서의 산화규소란, 비정질의 규소 산화물의 총칭이며, 불균화 전의 산화규소는, 일반식 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표현된다. x 는 $0.8 \leq x < 1.6$ 이 바람직하고, $0.8 \leq x < 1.3$ 이 보다 바람직하다. 이 산화규소는, 예를 들어, 이산화규소와 금속 규소의 혼합물을 가열하여 생성한 일산화규소 가스를 냉각·석출하여 얻을 수 있다.

- [0286] 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 구조를 갖는 입자는, 예를 들어, 규소의 미립자를 규소계 화합물과 혼합한 것을 조성하는 방법이나, 일반식 SiO_x 로 표현되는 불균화 전의 산화규소 입자를, 아르곤 등 불활성의 비산화성 분위기 중, 400℃ 이상, 적합하게는 800 내지 1,100℃의 온도에서 열처리하고, 불균화 반응을 행함으로써 얻을 수 있다. 특히 후자의 방법으로 얻은 재료는, 규소의 미결정이 균일하게 분산되기 때문에 적합하다. 상기와 같은 불균화 반응에 의해, 규소 나노 입자의 사이즈를 1 내지 100nm로 할 수 있다. 또한, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자 중의 산화규소에 대해서는, 이산화규소인 것이 바람직하다. 또한, 투과 전자 현미경에 의해 실리콘의 나노 입자(결정)가 무정형의 산화규소에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0287] 규소를 포함하는 입자의 물성은, 목적으로 하는 복합 입자에 의해 적절히 선정할 수 있다. 예를 들어, 평균 입경은 0.1 내지 50 μ m가 바람직하고, 하한은 0.2 μ m 이상이 보다 바람직하고, 0.5 μ m 이상이 더욱 바람직하다. 상한은 30 μ m 이하가 보다 바람직하고, 20 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 상기 평균 입경은, 레이저 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 중량 평균 입경으로 나타내는 것이다.
- [0288] BET 비표면적은, 0.5 내지 100 m^2/g 이 바람직하고, 1 내지 20 m^2/g 이 보다 바람직하다. BET 비표면적이 0.5 m^2/g 이상이면, 전극에 도포했을 때의 접착성이 저하되어 전지 특성이 저하될 우려가 없다. 또한 100 m^2/g 이하이면 입자 표면의 이산화규소 비율이 커져, 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서 사용하였을 때 전지 용량이 저하될 우려가 없다.
- [0289] 상기 규소를 포함하는 입자를 탄소 피복함으로써 도전성을 부여하여, 전지 특성의 향상이 보여진다. 도전성을 부여하기 위한 방법으로서, 흑연 등의 도전성이 있는 입자와 혼합하는 방법, 상기 규소를 포함하는 입자의 표면을 탄소 피막으로 피복하는 방법, 및 그 양쪽을 조합하는 방법을 들 수 있지만, 탄소 피막으로 피복하는 방법이 바람직하고, 화학 증착(CVD)하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0290] 상기 부극 활물질의 함유량은, 얻어지는 전극 합제의 용량을 증가시키기 위해서, 전극 합제 중 40질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 특히 바람직하게는 60질량% 이상이다. 또한 상한은, 바람직하게는 99질량% 이하, 보다 바람직하게는 98질량% 이하이다.
- [0291] 본 개시의 전극 합제는, 또한, 도전 보조제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0292] 상기 도전 보조제로서는, 공지된 도전제를 임의로 사용할 수 있다. 구체예로서는, 구리, 니켈 등의 금속 재료, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연(그래파이트), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스, 카본 나노튜브, 풀러렌, VGCF 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0293] 도전 보조제는, 전극 합제 중에, 통상 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 1질량% 이상이며, 또한, 통상 50질량% 이하, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하 함유하도록 사용된다. 함유량이 이 범위보다도 낮으면 도전성이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로, 함유량이 이 범위보다도 높으면 전지 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0294] 본 개시의 전극 합제는, 또한, 열가소성 수지를 포함하고 있어도 된다. 열가소성 수지로서는, 폴리불화비닐리덴이나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드 등을 들 수 있다. 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0295] 전극 활물질에 대한 열가소성 수지의 비율은, 통상 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.10질량% 이상이며, 또한, 통상 3.0질량% 이하, 바람직하게는 2.5질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이하의 범위이다. 열가소성 수지를 첨가함으로써, 전극의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 이 범위를 상회하면, 전극 합제에 차지하는 전극 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 활물질 사이의 저항이 증대되는 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0296] 본 개시의 전극 합제에 있어서, 바인더의 함유량은, 상기 전극 합제에 대하여 0.1질량% 이상이면 되고, 바람직하게는 0.2질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 또한, 50질량% 이하이면 되고, 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 10질량% 이하, 특히 바람직하게는 5질량% 이하, 가장 바람직하게는 3질량% 이하이다. 바인더의 비율이 너무 낮으면, 전극 합제 활물질을 충분히 보유 지지할 수 없으며 전극 합제 시트의 기계적 강도가 부족하고, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버리는 경우가 있다. 한편, 너무 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다. 본 개시의 바

인더는 결합력이 우수하므로, 함유량이 적어도, 전극 활물질을 충분히 보유 지지할 수 있다.

- [0297] 본 개시의 전극 합제에 있어서, 바인더 성분은, 실질적으로 상기 PTFE 분말만을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 PTFE 분말만을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 바인더 성분이 실질적으로 상기 PTFE 분말만을 포함한다는 것은, 전극 합제를 구성하는 바인더 성분 중의 상기 PTFE 분말의 함유량이, 상기 바인더 성분에 대하여 95.0질량% 이상인 것을 의미한다. 상기 PTFE 분말의 함유량은, 상기 바인더 성분에 대하여 98.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 99.0질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99.5질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99.9질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 99.95질량% 이상인 것이 가장 바람직하다.
- [0298] 본 개시의 전극 합제는, 시트상인 것이 바람직하다.
- [0299] 본 개시의 전극 합제는, 이차 전지용의 전극 합제로서 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 본 개시의 전극 합제는, 리튬 이온 이차 전지에 적합하다. 본 개시의 전극 합제는, 이차 전지에 사용하는 데 있어서는, 통상, 시트상의 형태로 사용된다.
- [0300] 이하에, 전극 합제를 포함하는 전극 합제 시트의 구체적인 제조 방법의 일례를 나타낸다. 상기 전극 합제 시트는, 전극 활물질 및 바인더, 필요에 따라 도전 보조제를 포함하는 원료 조성물을 혼합하는 공정 (1), 상기 공정 (1)에 의해 얻어진 원료 조성물을 벌크상으로 성형하는 공정 (2), 및 상기 공정 (2)에 의해 얻어진 벌크상의 원료 조성물을 시트상으로 압연하는 공정 (3)을 갖는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0301] 상기 공정 (1)에 있어서 원료 조성물을 혼합한 단계에서는, 원료 조성물은, 전극 활물질, 바인더 등이 단순히 혼합되어 있을 뿐이며 정해진 형태가 없는 상태로 존재하고 있다. 구체적인 혼합 방법으로는, W형 혼합기, V형 혼합기, 드럼형 혼합기, 리본 혼합기, 원추 스크루형 혼합기, 1축 혼련기, 2축 혼련기, 믹스 머러, 교반 믹서, 플래네티리 믹서 등을 사용하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0302] 상기 공정 (1)에 있어서, 바인더 혼합 조건은, 1000rpm 이하로 하는 것이 적합하다. 바람직하게는 10rpm 이상, 보다 바람직하게는 15rpm 이상, 더욱 바람직하게는 20rpm 이상이며, 또한, 바람직하게는 900rpm 이하, 보다 바람직하게는 800rpm 이하, 더욱 바람직하게는 700rpm 이하의 범위이다. 상기의 범위를 하회하면, 혼합에 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전극 합제 시트가 될 우려가 있다.
- [0303] 상기 공정 (2)에 있어서, 벌크상으로 성형한다는 것은, 원료 조성물을 하나의 덩어리로 하는 것이다. 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 압출 성형, 프레스 성형 등을 들 수 있다. 또한, 「벌크상」이란, 특별히 형상이 특정되는 것은 아니고, 하나의 괴상으로 되어 있는 상태이면 되며, 로드상, 시트상, 구상, 큐브상 등의 형태가 포함된다.
- [0304] 상기 공정 (3)에 있어서의 구체적인 압연 방법으로는, 롤 프레스기, 평판 프레스기, 캘린더 롤기 등을 사용하여 압연하는 방법을 들 수 있다.
- [0305] 또한, 공정 (3) 후에, 얻어진 압연 시트에, 보다 큰 하중을 가하여, 더욱 얇은 시트상으로 압연하는 공정 (4)를 갖는 것도 바람직하다. 공정 (4)를 반복하는 것도 바람직하다. 이와 같이, 압연 시트를 한 번에 얇게 하는 것이 아니라, 단계로 나누어서 조금씩 압연함으로써 유연성이 보다 양호해진다. 공정 (4)의 횟수로서는, 2회 이상 10회 이하가 바람직하고, 3회 이상 9회 이하가 보다 바람직하다. 구체적인 압연 방법으로는, 예를 들어, 2개 혹은 복수의 롤을 회전시켜, 그 사이로 압연 시트를 통과시킴으로써, 더 얇은 시트상으로 가공하는 방법을 들 수 있다.
- [0306] 또한, 피브릴 직경을 조정하는 관점에서, 공정 (3) 또는 공정 (4) 후에, 압연 시트를 조분쇄한 뒤 다시 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하는 공정 (5)를 갖는 것도 바람직하다. 공정 (5)를 반복하는 것도 바람직하다. 공정 (5)의 횟수로서는, 1회 이상 12회 이하가 바람직하고, 2회 이상 11회 이하가 보다 바람직하다.
- [0307] 공정 (5)에 있어서, 압연 시트를 조분쇄하여 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 시트를 접는 방법, 혹은 로드 혹은 박막 시트상으로 성형하는 방법, 칩화하는 방법 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서, 「조분쇄한다」란, 다음 공정에서 시트상으로 압연하기 위해, 공정 (3) 또는 공정 (4)에서 얻어진 압연 시트의 형태를 다른 형태로 변화시키는 것을 의미하는 것이며, 단순히 압연 시트를 접는 경우도 포함된다.
- [0308] 또한, 공정 (5) 후에, 공정 (4)를 행하도록 해도 되고, 반복하여 행해도 된다. 또한, 공정 (2) 내지 (3), (4), (5)에 있어서 1축 연신 혹은 2축 연신을 행해도 된다. 또한, 공정 (5)에서의 조분쇄 정도에 의해서도 피브릴

직경을 조정할 수 있다.

- [0309] 상기 공정 (3), (4) 또는 (5)에 있어서, 압연율은, 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상이며, 또한, 바람직하게는 80% 이하, 보다 바람직하게는 65% 이하, 더욱 바람직하게는 50% 이하의 범위이다. 상기의 범위를 하회하면, 압연 횟수의 증대와 함께 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전극 합제 시트가 될 우려가 있다. 또한, 여기에서 말하는 압연율이란, 시료의 압연 가공 전의 두께에 대한 가공 후의 두께의 감소율을 가리킨다. 압연 전의 시료는, 벌크상의 원료 조성물이어도, 시트상의 원료 조성물이어도 된다. 시료의 두께란, 압연 시에 하중을 가하는 방향의 두께를 가리킨다.
- [0310] 상기 전극 합제 시트는,
- [0311] 공정 (a): 분체 성분과 바인더를 혼합하여 전극 합제를 형성하는 스텝과,
- [0312] 공정 (b): 전극 합제를 캘린더링 또는 압출 성형하여 시트를 제조하는 스텝
- [0313] 을 포함하고,
- [0314] 공정 (a)의 혼합은,
- [0315] (a1) 분체 성분과 바인더를 균질화하여 분말로 하는 공정과,
- [0316] (a2) 공정 (a1)에 의해 얻어진 분말상의 원료 혼합물을 혼합하여 전극 합제를 조제하는 공정
- [0317] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법에 의해서도, 적합하게 제조할 수 있다.
- [0318] 예를 들어, PTFE는, 약 19℃ 및 약 30℃에서 2개의 전이 온도를 갖는다. 19℃ 미만이면, PTFE는 형상을 유지한 상태로 용이하게 혼합할 수 있다. 그러나, 19℃를 초과하면, PTFE 입자의 구조가 느슨해져, 기계적 전단에 대하여 보다 민감해진다. 30℃를 초과하는 온도에서는, 보다 고도의 피브릴화가 발생하게 된다.
- [0319] 이 때문에, (a1)의 균질화는, 19℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 내지 19℃의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0320] 즉, 이와 같은 (a1)에 있어서는, 피브릴화를 억제하면서, 혼합하여 균질화하는 것이 바람직하다.
- [0321] 이어서 행하는 공정인 (a2)에 있어서의 혼합은, 30℃ 이상의 온도에서 행함으로써, 피브릴화를 촉진시키는 것이 바람직하다.
- [0322] 상기 공정 (a2)는, 바람직하게는 30℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 35℃ 내지 120℃, 보다 더 바람직하게는 40℃ 내지 80℃의 온도에서 행해진다.
- [0323] 일 실시 형태에서는, 상기 공정 (b)의 캘린더링 또는 압출은, 30℃에서부터 150℃ 사이, 바람직하게는 35℃에서부터 120℃ 사이, 보다 바람직하게는 40℃에서부터 100℃ 사이의 온도에서 실행된다.
- [0324] 상기 공정 (a)의 혼합은 전단력을 부여하면서 행하는 것이 바람직하다.
- [0325] 구체적인 혼합 방법으로는, W형 혼합기, V형 혼합기, 드럼형 혼합기, 리본 혼합기, 원추 스크루형 혼합기, 1축 혼련기, 2축 혼련기, 믹스 머러, 교반 믹서, 플래니터리 믹서, 헨셀 믹서, 고속 믹서 등을 사용하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0326] 혼합 조건은, 회전수와 혼합 시간을 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 회전수는, 15000rpm 이하로 하는 것이 적합하다. 바람직하게는 10rpm 이상, 보다 바람직하게는 1000rpm 이상, 더욱 바람직하게는 3000rpm 이상이며, 또한, 바람직하게는 12000rpm 이하, 보다 바람직하게는 11000rpm 이하, 더욱 바람직하게는 10000rpm의 범위이다. 상기의 범위를 하회하면, 혼합에 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도가 떨어지는 전극 합제 시트가 될 우려가 있다.
- [0327] 공정 (a1)에서는 공정 (a2)보다도 약한 전단력으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0328] 상기 공정 (a2)에 있어서, 원료 조성물은 액체 용매를 포함하지 않는 것이 바람직하지만, 소량의 윤활제를 사용해도 된다. 즉, 상기 공정 (a1)에 의해 얻어진 분말상의 원료 혼합물에 대하여, 윤활제를 첨가하여, 페이스트를 조제해도 된다.
- [0329] 상기 윤활제로서는 특별히 한정되지 않고 물, 에테르 화합물, 알코올, 이온 액체, 카보네이트, 지방족 탄화수소 (헵탄, 크실렌 등의 저극성 용제), 이소파라핀계 탄화수소 화합물 및 석유 유분(가솔린(C4-C10), 나프타(C4-

C11), 등유/파라핀(C10-C16) 및 그들의 혼합물) 등을 들 수 있다.

- [0330] 상기 윤활제는, 수분 함유량이 1000ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0331] 수분 함유량이 1000ppm 이하임으로써, 전기 화학 디바이스의 열화를 저감시킨다는 점에서 바람직하다. 상기 수분 함유량은, 500ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0332] 상기 윤활제를 사용하는 경우에는, 헵탄, 크실렌 등의 저극성 용제, 이온 액체인 것이 특히 바람직하다.
- [0333] 상기 윤활제를 사용하는 경우에는, 그 양은, 공정 (a1)에 제공하는 조성물의 총 중량에 대하여 5.0 내지 35.0중량부, 바람직하게는 10.0 내지 30.0중량부, 보다 바람직하게는 15.0 내지 25.0중량부여도 된다.
- [0334] 상기 원료 조성물은, 실질적으로 액체 매체를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 종래의 전극 합제 형성 방법은, 바인더가 용해된 용매를 사용하여, 전극 합제 성분인 분체를 분산시킨 슬러리를 조제하고, 당해 슬러리의 도포·건조에 의해 전극 합제 시트를 조제하는 것이 일반적이었다. 이 경우, 바인더를 용해하는 용매를 사용한다. 그러나, 종래 일반적으로 사용되어 온 바인더 수지를 용해할 수 있는 용매는 부티르산부틸 등의 특정 용매에 한정된다. 이들은 고체 전해질과 반응하여, 고체 전해질을 열화시키기 때문에, 전지 성능의 저하 원인이 되는 경우가 있다. 또한, 헵탄 등의 저극성 용매에서는 용해하는 바인더 수지가 매우 한정되는 데다, 인화점이 낮아, 취급이 번잡해지는 경우가 있다.
- [0335] 전극 합제 시트 형성 시에 용매를 사용하지 않고, 수분이 적은 분체상의 결합제를 사용함으로써 고체 전해질의 열화가 적은 전지를 제조할 수 있다. 또한, 상기와 같은 제조 방법에 있어서는, 미세한 섬유 구조를 갖는 결합제를 함유하는 전극 합제 시트를 제조할 수 있음과 함께, 또한, 슬러리를 제작하지 않음으로써, 제조 프로세스의 부담을 경감할 수 있다.
- [0336] 공정 (b)는, 캘린더링 또는 압출이다. 캘린더링, 압출은, 주지의 방법에 의해 행할 수 있다. 이에 의해, 전극 합제 시트의 형상으로 성형할 수 있다.
- [0337] 공정 (b)는, (b1) 상기 공정 (a)에 의해 얻어진 전극 합제를 벌크상으로 성형하는 공정과, (b2) 벌크상의 전극 합제를 캘린더링 또는 압출 성형하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0338] 벌크상으로 성형한다는 것은, 전극 합제를 하나의 덩어리로 하는 것이다.
- [0339] 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 압출 성형, 프레스 성형 등을 들 수 있다.
- [0340] 또한, 「벌크상」이란, 특별히 형상이 특정되는 것은 아니고, 하나의 피상으로 되어 있는 상태이면 되고, 로드상, 시트상, 구상, 큐브상 등의 형태가 포함된다. 상기 덩어리의 크기는, 그 단면의 직경 또는 최소의 한 변이 10000 μ m 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20000 μ m 이상이다.
- [0341] 상기 공정 (b2)에 있어서의 캘린더링 또는 압출 성형의 구체적인 방법으로서, 롤 프레스기, 캘린더 롤기 등을 사용하여, 전극 합제를 압연하는 방법을 들 수 있다.
- [0342] 상기 공정 (b)는 30 내지 150 $^{\circ}$ C에서 행하는 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이, PTFE는, 30 $^{\circ}$ C 부근에 유리 전이 온도를 갖는다는 점에서, 30 $^{\circ}$ C 이상에 있어서 용이하게 피브릴화되는 것이다. 따라서, 공정 (b)는 이러한 온도에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0343] 그리고 캘린더링 또는 압출은, 전단력이 가해지기 때문에, 이에 의해 PTFE가 피브릴화되어, 성형이 이루어진다.
- [0344] 공정 (b) 후에, 얻어진 압연 시트에, 보다 큰 하중을 가하여, 더욱 얇은 시트상으로 압연하는 공정 (c)를 갖는 것도 바람직하다. 공정 (c)를 반복하는 것도 바람직하다. 이와 같이, 압연 시트를 한 번에 얇게 하는 것이 아니라, 단계로 나누어서 조금씩 압연함으로써 유연성이 보다 양호해진다.
- [0345] 공정 (c)의 횟수로서는, 2회 이상 10회 이하가 바람직하고, 3회 이상 9회 이하가 보다 바람직하다.
- [0346] 구체적인 압연 방법으로서, 예를 들어, 2개 혹은 복수의 롤을 회전시켜, 그 사이로 압연 시트를 통과시킴으로써, 보다 얇은 시트상으로 가공하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0347] 또한, 시트 강도를 조정하는 관점에서, 공정 (b) 또는 공정 (c) 후에, 압연 시트를 조분쇄한 뒤 다시 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하는 공정 (d)를 갖는 것도 바람직하다. 공정 (d)를 반복하는 것도 바람직하다. 공정 (d)의 횟수로서는, 1회 이상 12회 이하가 바람직하고, 2회 이상 11회 이하가 보다 바람직하다.
- [0348] 공정 (d)에 있어서, 압연 시트를 조분쇄하여 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 압연 시트를 접는

방법, 혹은 로드 혹은 박막 시트상으로 성형하는 방법, 칩화하는 방법 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서, 「조분쇄한다」란, 다음 공정에서 시트상으로 압연하기 위해서, 공정 (b) 또는 공정 (c)에서 얻어진 압연 시트의 형태를 다른 형태로 변화시키는 것을 의미하는 것이며, 단순히 압연 시트를 접는 경우도 포함된다.

- [0349] 또한, 공정 (d) 후에, 공정 (c)를 행하도록 해도 되고, 반복하여 행해도 된다.
- [0350] 또한, 공정 (a) 내지 (b), (c), (d)에 있어서 1축 연신 또는 2축 연신을 행해도 된다.
- [0351] 또한, 공정 (d)에서의 조분쇄 정도에 의해서도 시트 강도를 조정할 수 있다.
- [0352] 상기 공정 (b), (c) 또는 (d)에 있어서, 압연율은, 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상이며, 또한, 바람직하게는 80% 이하, 보다 바람직하게는 65% 이하, 더욱 바람직하게는 50% 이하의 범위이다. 상기의 범위를 하회하면, 압연 횟수의 증대와 함께 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전극 합제 시트가 될 우려가 있다.
- [0353] 또한, 여기에서 말하는 압연율이란, 시료의 압연 가공 전의 두께에 대한 가공 후의 두께의 감소율을 가리킨다. 압연 전의 시료는, 벌크상의 원료 조성물이어도, 시트상의 원료 조성물이어도 된다. 시료의 두께란, 압연 시에 하중을 가하는 방향의 두께를 가리킨다.
- [0354] 상기 공정 (c) 내지 (d)는 30℃ 이상에서 행하는 것이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 150℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0355] 상기 전극 합제 시트는, 이차 전지용의 전극 합제 시트로서 사용할 수 있다. 부극, 정극 중 어느 것으로 할 수도 있다. 특히, 상기 전극 합제 시트는, 리튬 이온 이차 전지에 적합하다.
- [0356] 본 개시는, 상술한 본 개시의 PTFE 분말 또는 본 개시의 전극용 바인더와, 전극 활물질과, 집전체를 포함하는 전극도 제공한다. 본 개시의 전극은, 지속 가능한 제품이고, 또한 전지 셀 내부의 가스 발생 및 전지 특성의 열화(예를 들어, 고온 보존 시의 용량의 저하)를 억제할 수 있다. 또한, 강도도 우수하다.
- [0357] 본 개시의 전극은, 상술한 본 개시의 전극 합제(바람직하게는 전극 합제 시트), 및 집전체를 포함하는 것이어도 된다.
- [0358] 본 개시의 전극은, 정극이어도 되고, 부극이어도 된다.
- [0359] 상기 정극은, 집전체와, 상기 정극 활물질을 포함하는 전극 합제 시트로 구성되는 것이 적합하다. 정극용 집전체의 재질로서는, 알루미늄, 티타늄, 탄탈, 스테인리스강, 니켈 등의 금속, 또는 그의 합금 등의 금속 재료; 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 재료, 특히 알루미늄 또는 그의 합금이 바람직하다.
- [0360] 집전체의 형상으로서, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원기둥, 금속 코일, 금속판, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원기둥 등을 들 수 있다. 이들 중, 금속박이 바람직하다. 또한, 금속박은 적절히 메쉬상으로 형성해도 된다. 금속박의 두께는 임의이지만, 통상 1 μ m 이상, 바람직하게는 3 μ m 이상, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상, 또한, 통상 1mm 이하, 바람직하게는 100 μ m 이하, 보다 바람직하게는 50 μ m 이하이다. 금속박이 이 범위보다도 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족한 경우가 있다. 반대로, 금속박이 이 범위보다도 두꺼우면 취급성이 손상되는 경우가 있다.
- [0361] 또한, 집전체의 표면에 도전 보조제가 도포되어 있는 것도, 집전체와 정극 활물질층의 전기 접촉 저항을 저하시키는 관점에서 바람직하다. 도전 보조제로서는, 탄소나, 금, 백금, 은 등의 귀금속류를 들 수 있다.
- [0362] 집전체와 정극 합제의 두께의 비는 특별히 한정되지 않지만, (전해액 주액 직전의 편면의 정극 합제의 두께)/(집전체의 두께)의 값이 20 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 10 이하이며, 또한, 0.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이상, 가장 바람직하게는 1 이상의 범위이다. 이 범위를 상회하면, 고전류 밀도 충방전 시에 집전체가 줄 열에 의한 발열을 발생하는 경우가 있다. 이 범위를 하회하면, 정극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하고, 전지의 용량이 감소하는 경우가 있다.
- [0363] 정극의 제조는, 통상의 방법에 의하면 된다. 예를 들어, 상기 전극 합제 시트와 집전체를 접착제를 통해 적층하고, 진공 건조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0364] 정극 합제 시트의 밀도는, 바람직하게는 3.00g/cm³ 이상, 보다 바람직하게는 3.10g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 3.20g/cm³ 이상이며, 또한, 바람직하게는 3.80g/cm³ 이하, 보다 바람직하게는 3.75g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는

3.70g/cm³ 이하의 범위이다. 이 범위를 상회하면 집전체/활물질 계면 부근에의 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한 하회하면 활물질 사이의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0365] 정극 합제 시트의 면적은, 고출력 또한 고온 시의 안정성을 높이는 관점에서, 전지 외장 케이스의 외표면적에 비하여 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이차 전지의 외장의 표면에 대한 정극의 전극 합제 면적의 총합은 면적비로 15배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 40배 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 전지 외장 케이스의 외표면적이란, 바닥이 있는 각형 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분의 세로와 가로와 두께의 치수로부터 계산으로 구하는 총 면적을 말한다. 바닥이 있는 원통형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분을 원통으로서 근사하는 기하 표면적이다. 정극의 전극 합제 면적의 총합이란, 부극 활물질을 포함하는 합제층에 대항하는 정극 합제층의 기하 표면적이며, 집전체 박을 통해 양면에 정극 합제층을 형성하여 이루어지는 구조에서는, 각각의 면을 따로따로 산출하는 면적의 총합을 말한다.

[0366] 정극의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 고용량 또한 고출력의 관점에서, 집전체의 금속박 두께를 차감한 합제층의 두께는, 집전체의 편면에 대하여 하한으로서, 바람직하게는 10 μ m 이상, 보다 바람직하게는 20 μ m 이상이며, 또한, 바람직하게는 500 μ m 이하, 보다 바람직하게는 450 μ m 이하이다.

[0367] 또한, 상기 정극의 표면에, 이것과는 다른 조성의 물질이 부착된 것을 사용해도 된다. 표면 부착 물질로서는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄소 등을 들 수 있다.

[0368] 상기 부극은, 집전체와, 상기 부극 활물질을 포함하는 전극 합제 시트로 구성되는 것이 적합하다. 부극용 집전체의 재질로서는, 구리, 니켈, 티타늄, 탄탈, 스테인리스강 등의 금속, 또는, 그의 합금 등의 금속 재료; 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 재료, 특히 구리, 니켈, 또는 그의 합금이 바람직하다.

[0369] 집전체의 형상으로서, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원기둥, 금속 코일, 금속판, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원기둥 등을 들 수 있다. 이들 중, 금속박이 바람직하다. 또한, 금속박은 적절히 메쉬상으로 형성해도 된다. 금속박의 두께는 임의인데, 통상 1 μ m 이상, 바람직하게는 3 μ m 이상, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상, 또한, 통상 1mm 이하, 바람직하게는 100 μ m 이하, 보다 바람직하게는 50 μ m 이하이다. 금속박이 이 범위보다도 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족한 경우가 있다. 반대로, 금속박이 이 범위보다도 두꺼우면 취급성이 손상되는 경우가 있다.

[0370] 부극의 제조는, 통상의 방법에 의하면 된다. 예를 들어, 상기 전극 합제 시트와 집전체를 접착제를 통해 적층하고, 진공 건조하는 방법 등을 들 수 있다.

[0371] 부극 합제의 밀도는, 바람직하게는 1.3g/cm³ 이상, 보다 바람직하게는 1.4g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 1.5g/cm³ 이상이며, 또한, 바람직하게는 2.0g/cm³ 이하, 보다 바람직하게는 1.9g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 1.8g/cm³ 이하의 범위이다. 이 범위를 상회하면 집전체/활물질 계면 부근으로의 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한 하회하면 활물질 사이의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0372] 부극의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 고용량 또한 고출력의 관점에서, 집전체의 금속박 두께를 차감한 합제층의 두께는, 집전체의 편면에 대하여 하한으로서, 바람직하게는 10 μ m 이상, 보다 바람직하게는 20 μ m 이상이며, 또한, 바람직하게는 500 μ m 이하, 보다 바람직하게는 450 μ m 이하이다.

[0373] 본 개시는, 상술한 본 개시의 전극을 구비하는 이차 전지도 제공한다.

[0374] 본 개시의 이차 전지는, 전해액을 사용하는 이차 전지여도 되고, 고체 이차 전지여도 된다.

[0375] 상기 전해액을 사용하는 이차 전지는, 공지된 이차 전지에 있어서 사용되는 전해액, 세퍼레이터 등을 사용할 수 있다. 이하, 이들에 대하여 상세하게 설명한다.

[0376] 상기 전해액으로서, 비수 전해액이 바람직하게 사용된다. 비수 전해액으로서, 공지된 전해질염을 공지된 전해질염 용해용 유기 용매에 용해한 것을 사용할 수 있다.

- [0377] 전해질용 용해용 유기 용매로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, γ -부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 공지된 탄화수소계 용매; 플루오로에틸렌카보네이트, 플루오로에테르, 불소화 카보네이트 등의 불소계 용매 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0378] 전해질용으로서, 예를 들어 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 등을 들 수 있고, 사이클 특성이 양호한 점에서 특히 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 또는 이들의 조합이 바람직하다.
- [0379] 전해질용의 농도는, 0.8몰/리터 이상, 나아가 1.0몰/리터 이상인 것이 바람직하다. 상한은 전해질용 용해용 유기 용매에 따라 다르지만, 통상 1.5몰/리터이다.
- [0380] 상기 전해액을 사용하는 이차 전지는, 또한, 세퍼레이터를 구비하는 것이 바람직하다. 상기 세퍼레이터의 재질이나 형상은, 전해액에 안정되고, 또한, 보액성이 우수하면 특별히 한정되지 않으며, 공지된 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 상기 전해액에 대하여 안정된 재료로 형성된, 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 사용되고, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포상의 형태인 것 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0381] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 폴리프로필렌/폴리에틸렌 2층 필름, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 필름 등, 이들 재료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 그 중에서도, 상기 세퍼레이터는, 전해액의 침투성이나 섰다운 효과가 양호한 점에서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 원료로 하는 다공성 시트 또는 부직포 등인 것이 바람직하다.
- [0382] 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상 $1\mu\text{m}$ 이상이며, $5\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $8\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 $50\mu\text{m}$ 이하이며, $40\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $30\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다. 세퍼레이터가, 상기 범위보다 너무 얇으면, 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위보다 너무 두꺼우면, 레이트 특성 등의 전지 성능이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 전해액 전지 전체로서의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0383] 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률은 임의이지만, 통상 20% 이상이며, 35% 이상이 바람직하고, 45% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 90% 이하이며, 85% 이하가 바람직하고, 75% 이하가 더욱 바람직하다. 공공률이, 상기 범위보다 너무 작으면, 막 저항이 커져서 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 상기 범위보다 너무 크면, 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되고, 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- [0384] 또한, 세퍼레이터의 평균 구멍 직경도 임의이지만, 통상 $0.5\mu\text{m}$ 이하이며, $0.2\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, 또한, 통상 $0.05\mu\text{m}$ 이상이다. 평균 구멍 직경이, 상기 범위를 상회하면, 단락이 발생하기 쉬워진다. 또한, 상기 범위를 하회하면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0385] 한편, 무기물의 재료로서는, 예를 들어, 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염이 사용되고, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 사용된다.
- [0386] 형태로서는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 사용된다. 박막 형상으로는, 구멍 직경이 0.01 내지 $1\mu\text{m}$, 두께가 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 것이 적합하게 사용된다. 상기의 독립된 박막 형상 이외에, 수지제의 바인더를 사용하여 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 정극의 양면에 90% 입경이 $1\mu\text{m}$ 미만인 알루미늄 입자를, 불소 수지를 바인더로 하여 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0387] 전극 합제군은, 상기의 정극과 부극을 상기의 세퍼레이터를 개재하여 이루어지는 적층 구조의 것, 및 상기의 정극과 부극을 상기의 세퍼레이터를 개재하여 와권상으로 권회한 구조의 것 중 어느 것이어도 된다. 전극 합제군의 체적이 전지 내용적에 차지하는 비율(이하, 전극 합제군 점유율이라고 칭함)은 통상 40% 이상이며, 50% 이상이 바람직하고, 또한, 통상 90% 이하이며, 80% 이하가 바람직하다.
- [0388] 전극 합제군 점유율이, 상기 범위를 하회하면, 전지 용량이 작아진다. 또한, 상기 범위를 상회하면 공극 스페이스가 적고, 전지가 고온이 됨으로써 부재가 팽창하거나 전해질의 액 성분의 증기압이 높아지거나 하여 내부 압력이 상승하여, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 여러 특성을 저하시키거나, 나아가, 내부

압력을 밖으로 내보내는 가스 방출 밸브가 작동하는 경우가 있다.

- [0389] 집전 구조는, 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 의한 고전류 밀도의 충방전 특성의 향상을 보다 효과적으로 실현하기 위해서는, 배선 부분이나 접합 부분의 저항을 저감하는 구조로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 내부 저항을 저감시킨 경우, 전해액을 사용한 효과는 특히 양호하게 발휘된다.
- [0390] 전극 합체군이 상기의 적층 구조의 것에서는, 각 전극 합체층의 금속 코어 부분을 묶어 단자에 용접하여 형성되는 구조가 적합하게 사용된다. 1매의 전극 합체 면적이 커지는 경우에는, 내부 저항이 커지므로, 전극 합체 내에 복수의 단자를 마련하여 저항을 저감하는 것도 적합하게 사용된다. 전극 합체군이 상기의 권회 구조의 것에서는, 정극 및 부극에 각각 복수의 리드 구조를 마련하고, 단자에 묶음으로써, 내부 저항을 낮게 할 수 있다.
- [0391] 외장 케이스의 재질은 사용되는 전해액에 대하여 안정된 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 마그네슘 합금 등의 금속류, 또는, 수지와 알루미늄박의 적층 필름(라미네이트 필름)이 사용된다. 경량화의 관점에서, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속, 라미네이트 필름이 적합하게 사용된다.
- [0392] 금속류를 사용하는 외장 케이스에서는, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착하여 밀봉 밀폐 구조로 하는 것, 혹은 수지계 가스킷을 통해 상기 금속류를 사용하여 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 사용하는 외장 케이스에서는, 수지층끼리를 열융착함으로써 밀봉 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 시일성을 높이기 위하여, 상기 수지층의 사이에 라미네이트 필름에 사용되는 수지와 다른 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 통해 수지층을 열융착하여 밀폐 구조로 하는 경우에는, 금속과 수지의 접합이 되므로, 개재하는 수지로서 극성기를 갖는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 적합하게 사용된다.
- [0393] 상기 전해액을 사용하는 이차 전지의 형상은 임의이며, 예를 들어, 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등의 형상을 들 수 있다. 또한, 정극, 부극, 세퍼레이터의 형상 및 구성은, 각각의 전지의 형상에 따라서 변경하여 사용할 수 있다.
- [0394] 상기 고체 이차 전지는, 전고체 이차 전지인 것이 바람직하다. 상기 고체 이차 전지는, 리튬 이온 전지인 것이 바람직하고, 황화물계 전고체 이차 전지인 것도 바람직하다.
- [0395] 상기 고체 이차 전지는, 정극, 부극, 그리고 당해 정극 및 당해 부극 사이에 개재되는 고체 전해질층을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0396] 고체 이차 전지용 합체에 사용되는 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질이어도, 산화물계 고체 전해질이어도 된다. 특히, 황화물계 고체 전해질을 사용하는 경우, 유연성이 있다는 이점이 있다.
- [0397] 상기 황화물계 고체 전해질로서는, 특별히 한정되지 않고 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{PS}_4-\text{Li}_4\text{GeS}_4$, $\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_4$, $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_4$, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($x=0.6$ 내지 0.8), $\text{Li}_{4+y}\text{Ge}_{1-y}\text{Ga}_y\text{S}_4$ ($y=0.2$ 내지 0.3), LiPSCl , LiCl , $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$, $0 < y \leq -0.25x + 0.5$) 등으로부터 선택되는 어느 것, 또는 2 종류 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0398] 상기 황화물계 고체 전해질은, 리튬을 함유하는 것인 것이 바람직하다. 리튬을 함유하는 황화물계 고체 전해질은, 리튬 이온을 캐리어로서 사용하는 고체 전지에 사용되는 것이며, 고에너지 밀도를 갖는 전기 화학 디바이스라는 점에서 특히 바람직한 것이다.
- [0399] 상기 산화물계 고체 전해질은, 산소 원자(O)를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖고, 또한, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0400] 구체적인 화합물 예로서는, 예를 들어, $\text{Li}_{xa}\text{La}_{yb}\text{TiO}_3$ [$xa=0.3$ 내지 0.7 , $ya=0.3$ 내지 0.7] (LLT), $\text{Li}_{xb}\text{La}_{yb}\text{Zr}_{zb}\text{M}_{mb}^{\text{bb}}\text{O}_{nb}$ (M^{bb} 는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며 xb 는 $5 \leq xb \leq 10$ 을 충족하고, yb 는 $1 \leq yb \leq 4$ 를 충족하고, zb 는 $1 \leq zb \leq 4$ 를 충족하고, mb 는 $0 \leq mb \leq 2$ 를 충족하고, nb 는 $5 \leq nb \leq 20$ 을 충족함), $\text{Li}_{xc}\text{B}_{yc}\text{M}_{zc}^{\text{cc}}\text{O}_{nc}$ (M^{cc} 는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이며 xc 는 $0 \leq xc \leq 5$ 를 충족하고, yc 는 $0 \leq yc \leq 1$ 을 충족하고, zc 는 $0 \leq zc \leq 1$ 을 충족하고, nc 는 $0 \leq nc \leq 6$ 을 충족함), $\text{Li}_{xd}(\text{Al}, \text{Ga})_{yd}(\text{Ti}, \text{Ge})_{zd}\text{Si}_{ad}\text{P}_{md}\text{O}_{nd}$ (단, $1 \leq xd \leq 3$, $0 \leq yd \leq 2$, $0 \leq zd \leq 2$, $0 \leq ad \leq 2$, $1 \leq md \leq 7$, $3 \leq nd \leq 15$), $\text{Li}_{(3-}$

$_{2xe}M_{xe}^{ee}D_{xe}^{ee}O$ (xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee} 는 2가의 금속 원자를 나타낸다. D^{ee} 는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타냄), $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ ($1 \leq xf \leq 5$, $0 < yf \leq 3$, $1 \leq zf \leq 10$), $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$ ($1 \leq xg \leq 3$, $0 < yg \leq 2$, $1 \leq zg \leq 10$), Li_3BO_3 - Li_2SO_4 , Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5 , Li_2O - SiO_2 , $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w는 $w < 1$), LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$, 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 $La_{0.5}Li_{0.34}TiO_{2.94}$, $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$, NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $LiTi_2P_3O_{12}$, $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-yh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (단, $0 \leq xh \leq 1$, $0 \leq yh \leq 1$), 가넷형 결정 구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 등을 들 수 있다. 또한, LLZ에 대하여 원소 치환을 행한 세라믹스 재료도 알려져 있다. 예를 들어, LLZ에 대하여 Mg(마그네슘)과 A(A는, Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨)으로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소) 중 적어도 한쪽의 원소 치환을 행한 LLZ계 세라믹스 재료도 들 수 있다. 또한, Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들어 인산리튬(Li_3PO_4), 인산리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON, $LiPOD^1$ (D^1 은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt, Au 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등을 들 수 있다. 또한, LiA^1ON (A^1 은, Si, B, Ge, Al, C, Ga 등으로부터 선택된 적어도 1종) 등도 바람직하게 사용할 수 있다. 구체예로서, 예를 들어, Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 - TiO_2 - GeO_2 , Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 - TiO_2 등을 들 수 있다.

[0401] 상기 산화물계 고체 전해질은, 리튬을 함유하는 것이 바람직하다. 리튬을 함유하는 산화물계 고체 전해질은, 리튬 이온을 캐리어로서 사용하는 고체 전지에 사용되는 것이며, 고에너지 밀도를 갖는 전기 화학 디바이스라는 점에서 특히 바람직한 것이다.

[0402] 상기 산화물계 고체 전해질은, 결정 구조를 갖는 산화물인 것이 바람직하다. 결정 구조를 갖는 산화물은, 양호한 Li 이온 전도성이라는 점에서 특히 바람직한 것이다. 결정 구조를 갖는 산화물로서는, 페로브스카이트형($La_{0.5}Li_{0.34}TiO_{2.94}$ 등), NASICON형($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 등), 가넷형($Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 등) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, NASICON형이 바람직하다.

[0403] 산화물계 고체 전해질의 체적 평균 입자경은 특별히 한정되지 않지만, $0.01\mu m$ 이상인 것이 바람직하고, $0.03\mu m$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는 $100\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $50\mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 산화물계 고체 전해질 입자의 평균 입자경의 측정은, 이하의 수순으로 행한다. 산화물계 고체 전해질 입자를, 물(물에 불안정한 물질의 경우에는 헵탄)을 사용하여 20ml 샘플 병 중에서 1질량%의 분산액을 희석 조정한다. 희석 후의 분산 시료는, 1ml의 초음파를 10분간 조사하고, 그 직후에 시험에 사용한다. 이 분산액 시료를 사용하고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(HORIBA사제)을 사용하여, 온도 $25^\circ C$ 에서 측정용 석영 셀을 사용하여 데이터 도입을 50회 행하고, 체적 평균 입자경을 얻는다. 기타 상세한 조건 등은 필요에 따라 JISZ8828:2013 「입자경 해석-동적 광산란법」의 기재를 참조한다. 1수준에 대하여 5개의 시료를 제작하여 그 평균값을 채용한다.

[0404] 상기 고체 이차 전지는, 정극 및 부극 사이에 세퍼레이터를 구비하고 있어도 된다. 상기 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 다공막; 및 폴리프로필렌 등의 수지계의 부직포, 유리 섬유 부직포 등의 부직포 등을 들 수 있다.

[0405] 상기 고체 이차 전지는, 또한 전지 케이스를 구비하고 있어도 된다. 상기 전지 케이스의 형상으로서, 상술한 정극, 부극, 고체 전해질층 등을 수납할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 원통형, 각형, 코인형, 라미네이트형 등을 들 수 있다.

[0406] 상기 고체 이차 전지는, 예를 들어, 정극, 고체 전해질층 시트, 부극을 차례로 적층하고, 프레스함으로써 제조할 수 있다.

[0407] 실시예

[0408] 다음으로 실시예를 들어 본 개시를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0409] 각종 물성은 하기 방법으로 측정하였다.

[0410] 평균 1차 입자경

- [0411] PTFE 수성 분산액을 물로 고형분 농도 0.15질량%가 될 때까지 희석하고, 얻어진 희석 라텍스의 단위 길이에 대한 550nm의 투사광의 투과율과, 투과형 전자 현미경 사진에 의해 정방향을 측정하여 결정한 수 기준 길이 평균 입자경을 측정하여, 검량선을 작성한다. 이 검량선을 사용하여, 각 시료의 550nm의 투사광의 실측 투과율로부터 수평균 입자경을 결정하고, 평균 1차 입자경으로 한다.
- [0412] 평균 에스펙트비
- [0413] 고형분 농도가 약 1질량%가 되도록 희석한 PTFE 수성 분산액을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 무작위로 추출한 200개 이상의 입자에 대하여 화상 처리를 행하고, 그 긴 직경과 짧은 직경의 비의 평균으로부터 구하였다.
- [0414] 겉보기 밀도
- [0415] JIS K6892에 준거하여 측정하였다.
- [0416] 평균 2차 입자경
- [0417] JIS K6891에 준거하여 측정하였다.
- [0418] 표준 비중(SSG)
- [0419] ASTM D 4895에 준거하여 형성된 샘플을 사용하고, ASTM D 792에 준거한 물 치환법에 의해 측정하였다.
- [0420] PMVE의 함유량
- [0421] PTFE 분말을 370℃에서 용해시켜, ¹⁹F-NMR 측정을 행하고, 얻어지는 관능기에서 유래되는 시그널로부터 하기 식에 기초하여 산출하였다.
- [0422] PMVE 함유량 (질량%)=(664B/(300A+364B))×100
- [0423] (A: -120ppm 부근에 나타나는 CF₂ 시그널과 -136ppm 부근에 나타나는 CF 시그널의 합계 적분값, B: -54ppm 부근에 나타나는 PMVE 유래의 CF₃ 시그널의 적분값)
- [0424] 케미컬 시프트 값은 폴리머 주쇄 유래의 CF₂ 시그널의 피크 톱을 -120ppm으로 했을 때의 것을 사용하였다.
- [0425] CTFE 함유량
- [0426] PTFE 분말을 프레스 성형함으로써 박막 디스크를 제작하고, 박막 디스크를 FT-IR 측정한 적외선 흡광도로부터, 957cm⁻¹의 흡광도/2360cm⁻¹의 흡광도의 비에 0.58을 곱하여 구하였다.
- [0427] HFP 함유량
- [0428] PTFE 분말을 프레스 성형함으로써 박막 디스크를 제작하고, 박막 디스크를 FT-IR 측정한 적외선 흡광도로부터, 982cm⁻¹에 있어서의 흡광도/935cm⁻¹에 있어서의 흡광도의 비에 0.3을 곱하여 구하였다.
- [0429] VDF 함유량
- [0430] PTFE 분말을 ¹⁹F-NMR 측정하였다. 또한, 그 PTFE 분말을 프레스 성형함으로써 박막 디스크를 제작하고, FT-IR 측정한 적외선 흡광도로부터, 1429cm⁻¹/2360cm⁻¹의 흡광도의 비를 구하였다. 상기 ¹⁹F-NMR의 측정값과, 상기 흡광도 비로부터 검량선을 작성하였다. 이 검량선으로부터 VDF 함유량을 산출하였다.
- [0431] 불소 함유 화합물 함유량 (1)
- [0432] PTFE 분말을 각각 1g 칭량하고, 메탄올을 10g(12.6ml) 가하고, 60분간의 초음파 처리를 행하여, 추출액을 얻었다. 얻어진 추출액을 LC/MS/MS 측정하였다. 추출액 중의 불소 함유 화합물에 대하여, 액체 크로마토그래프 질량 분석계(Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)를 사용하여 측정을 행하였다. 측정 기기 구성과 LC-MS 측정 조건을 표 1에 나타낸다. 농도 기지의 불소 함유 화합물의 수용액을 사용하여, 5수준 이상의 함유량의 수용액을 제작하고, 각각의 함유량의 수용액의 LC/MS분석을 행하고, 함유량과 그 함유량에 대한 에어리어 면적의 관계를 플랫폼하여, 검량선을 그렸다. 상기 검량선을 사용하여, 추출액 중의 불소 함유 화합물의 LC/MS 크로마토그램의 에어리어 면적을, 불소 함유 화합물의 함유량으로 환산하였다.

[0433] 또한, 이 측정 방법에 있어서의 검출 하한은 10질량ppb이다.

표 1

LC부	
장치	Water사제 Acquity UPLC
칼럼	Water사제 Acquity UPLC BEH C18 1.7 μ m (2.1 \times 50mm)
이동상	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0 \rightarrow 1.5min A:B=10:90
	1.5 \rightarrow 8.5min A:B=10:90 \rightarrow A:B=90:10 Linear gradient
	8.5 \rightarrow 0min A:B=90:10
유량	0.4mL/min
칼럼 온도	40 $^{\circ}$ C
시료 주입량	5 μ L
MS부	
장치	TQ Detector
측정 모드	MRM(Multiple Reaction Monitoring) Electrospray ionization
이온화법	네거티브 모드

[0434]

[0435] 불소 함유 화합물 함유량 (2)

[0436] PTFE 분말에 포함되는 불소 함유 화합물 함유량의 함유량은, 분말로부터 추출되는 불소 함유 화합물 함유량의 함유량으로서 구하였다.

[0437] <PTFE 분말로부터의 불소 함유 화합물 함유량의 추출>

[0438] PTFE 분말 1g에 메탄올 10g(12.6mL)을 가하고, 60 $^{\circ}$ C에서 2시간, 초음파 처리를 행하였다. 실온에서 정치한 후, 고형분을 제거하고, 추출액을 얻었다.

[0439] <피플루오로에테르카르복실산 A, C의 측정>

[0440] 1. 피플루오로에테르카르복실산 A, C의 검량선

[0441] 농도 기지의 피플루오로에테르카르복실산 A, C의 메탄올 표준 용액을 5수준 조제하고, 액체 크로마토그래프 질량 분석계(Agilent, Ultivo 트리플 사중극 LC-MS)를 사용하여 측정을 행하였다. 각각의 농도 범위에서, 메탄올 표준 용액 농도와 피크의 적분값으로부터 1차 근사를 사용하여, 검량선을 작성하였다.

[0442] 측정 기기 구성과 LC-MS 측정 조건

표 2

LC부	
장치	Agilent 사제 1290 Infinity II
칼럼	Agilent 사제 Zorbax RRHD Extend-C18 1.8 μ m (2.1 \times 50mm)
이동상	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0 \rightarrow 3min A:B=60:40
유량	0.3ml/min
칼럼 온도	40 $^{\circ}$ C
시료 주입량	1 μ L
MS부	
장치	Agilent 사제 Ultivo LC/TQ
측정 모드	MRM(Multiple Reaction Monitoring) Electrospray ionization
이온화법	네거티브 모드

[0443]

[0444] MRM 측정 파라미터

표 3

화합물	프리커서	프로덕트
퍼플루오로에테르카르복실산 A	329	285
퍼플루오로에테르카르복실산 C	395	351

[0445]

[0446] 2. PTFE 분말에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산 A, C의 함유량

[0447] 액체 크로마토그래프 질량 분석계를 사용하여, 검량선으로부터, 추출액에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산 A, C의 함유량을 측정하였다. 하기 관계식 (1)에 의해, PTFE 분말에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산 A의 함유량을 구하였다.

[0448] $Y_A = X_A \times 12.6$ (1)

[0449] Y_A : 분체 중에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산 A의 함유량(질량ppb)

[0450] X_A : 추출액에 포함되는 퍼플루오로카르복실산 A의 함유량(ng/mL)

[0451] 하기 관계식 (2)에 의해, PTFE 분말에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산C의 함유량을 구하였다.

[0452] $Y_C = X_C \times 12.6$ (2)

[0453] Y_C : 분체 중에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산 C의 함유량(질량ppb)

[0454] X_C : 추출액에 포함되는 퍼플루오로카르복실산 C의 함유량(ng/mL)

[0455] PTFE 분말에 포함되는 퍼플루오로에테르카르복실산 A 내지 C의 함유량의 정량 하한은 1질량ppb이다.

[0456] 수분 함유량

[0457] 약 20g의 PTFE 분말을 150℃, 2시간 가열한 전후의 질량을 측정하고, 이하의 식을 따라서 산출한다. 시료를 3회 취하고, 각각 산출한 후, 평균을 구하여, 당해 평균값을 채용하였다.

[0458] 수분 함유량(질량%) = [(가열 전의 PTFE 분말의 질량(g)) - (가열 후의 PTFE 분말의 질량(g))] / (가열 전의 PTFE 분말의 질량(g)) × 100

[0459] 연신성

[0460] 상기의 페이스트 압출에 의해 얻어진 비드를 230℃에서 30분간 건조시키고, 윤활제를 제거한다. 건조 후의 비드를 적당한 길이로 절단하여, 300℃로 가열한 노에 넣었다. 노 내에서, 연신 속도 100%/초, 연신 시험 전의 비드 길이의 25배가 될 때까지 연신하였다. 연신 중에 파단되지 않은 것을 연신 가능, 파단된 것을 연신 불가라고 평가하였다.

[0461] 전지 평가

[0462] <정극 합제 시트의 제작>

[0463] 정극 활물질로서 Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂(NMC622)와, 도전 보조제로서 카본 블랙을 칭량하고, 가압 니더를 사용하여 30rpm으로 300초간 교반하여 혼합물을 얻었다.

[0464] 그 후, 바인더로서 PTFE 분말을 첨가하고, 50rpm으로 300초간 교반하여, 혼합물을 얻었다. 질량비로 정극 활물질:바인더:도전 보조제=95:2:3이 되도록 하였다.

[0465] 얻어진 혼합물을 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하였다.

[0466] 그 후, 앞서 얻어진 압연 시트를 2개로 접음으로써 조분쇄하여, 다시 벌크상으로 성형한 후, 평평한 판의 위에서 금속 롤을 사용하여 시트상으로 압연함으로써, 피브릴화를 촉진시키는 공정을 네 번 반복하였다. 그 후, 더

압연함으로써, 약 두께 500 μ m의 정극 합제 시트를 얻었다. 또한, 정극 합제 시트를 5cm \times 5cm로 잘라내고, 롤 프레스기에 투입하여 압연을 행하였다. 더욱 피브릴화를 촉진시키기 위하여 2kN의 하중을 반복하여 가하여 두께를 조정하였다. 겹을 조정하여 최종적인 정극 합제층의 두께는 90 μ m, 밀도가 3.30g/cc가 되도록 조정하였다.

[0467] <정극 합제 시트의 강도 측정>

[0468] 상기 정극 합제 시트를 잘라내어 4mm 폭의 직사각형의 시험편을 제작하였다. 인장 시험기(시마즈 세이사쿠쇼사 제 AGS-100NX)를 사용하여, 100mm/분의 조건 하에서 측정하였다. 척간 거리는 30mm로 하였다. 파단될 때까지 변위를 부여하고, 측정된 결과의 최대 응력을 각 샘플의 강도로 하였다. 실시예 1을 100으로 하여 비교하였다.

[0469] <정극의 제작>

[0470] 상기 정극 합제 시트를, 이하와 같이 하여 20 μ m의 알루미늄박과 접촉시켰다.

[0471] 접착제로는, N-메틸피롤리돈(NMP)에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 용해시키고, 카본 나노튜브(CNT)를 분산시킨 슬러리를 사용하였다. 알루미늄박에 상술한 접착제를 도포하고, 핫 플레이트에서 120 $^{\circ}$ C, 15분간 건조시켜, 접착층을 갖는 집전체를 형성하였다.

[0472] 그 후, 정극 합제 시트를 접착층을 갖는 집전체 위에 두고, 180 $^{\circ}$ C로 가열한 롤 프레스기로 정극 합제 시트와 집전체의 접합을 행하고, 원하는 사이즈로 잘라내고, 탭 부착을 행하여 정극으로 하였다.

[0473] <부극의 제작>

[0474] 탄소질 재료(그래파이트) 98질량부에, 증점제 및 바인더로서, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전(카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1질량%) 1질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전(스티렌-부타디엔 고무의 농도 50질량%) 1질량부를 가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 10 μ m의 구리박에 도포하여 건조시키고, 프레스기로 압연한 것을 원하는 사이즈로 잘라내고, 탭 부착을 행하여 부극으로 하였다.

[0475] <전해액의 제작>

[0476] 유기 용매로서, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 에틸메틸카르보네이트(EMC)의 혼합 용매(EC:EMC=30:70(체적비))를 샘플 병에 측정하고, 여기에 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)와 비닐렌카르보네이트(VC)를 1질량%씩 용해시켜 혼합액을 조제하였다. 이 혼합액에, 전해액 중의 농도가 1.0몰/L가 되도록, LiPF₆염을 23 $^{\circ}$ C에서 혼합함으로써, 비수 전해액을 얻었다.

[0477] <알루미늄 라미네이트셀의 제작>

[0478] 상기의 정극을 두께 20 μ m의 미공성 폴리에틸렌 필름(세퍼레이터)을 개재하여 부극과 대향시키고, 상기에서 얻어진 비수 전해액을 주입하여, 상기 비수 전해액이 세퍼레이터 등에 충분히 침투한 후, 밀봉하고 예비 충전, 에이징을 행하여, 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0479] <보존 특성(잔존 용량률, 가스 발생량)의 평가>

[0480] 상기에서 제조한 리튬 이온 이차 전지를, 25 $^{\circ}$ C에서, 0.5C에 상당하는 전류로 4.3V까지 정전류-정전압 충전(이하, CC/CV 충전으로 표기함)(0.1C 컷)한 후, 0.5C의 정전류로 3V까지 방전하고, 이것을 1사이클로 하여, 3사이클째의 방전 용량으로부터 초기 방전 용량을 구하였다.

[0481] 초기 저항의 평가가 종료된 전지를 다시, 25 $^{\circ}$ C에서 4.3V까지 CC/CV 충전(0.1C 컷)하고, 전지의 체적을 구하였다. 전지의 체적을 구한 후, 60 $^{\circ}$ C, 30일간의 조건에서 고온 보존을 행하였다. 고온 보존 종료 후, 충분히 냉각한 후 25 $^{\circ}$ C에서 전지의 체적을 구하고, 보존 시험 전후의 전지 체적 차로부터 가스 발생량을 구하였다. 실시예 1의 가스 발생량을 100으로 하여, 가스 발생량을 비교하였다.

[0482] 가스량을 구한 후, 25 $^{\circ}$ C에서 0.5C로 3V까지 방전을 행하고, 잔존 용량을 구하였다.

[0483] 초기 방전 용량에 대한 고온 보존 후의 잔존 용량의 비율을 구하고, 이것을 잔존 용량률(%)로 하였다.

[0484] (잔존 용량)/(초기 방전 용량) \times 100=잔존 용량률(%)

[0485] 이하의 분자량 1000 이하의 불소 함유 화합물을 준비하였다.

[0486] 퍼플루오로에테르카르복실산 A 암모늄염: 후지필름 와코 준야쿠(주)제, Ammonium perfluoro(2-methyl-3-

oxahexanoate), 구조식: $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COONH_4$

- [0487] 퍼플루오로에테르카르복실산 B 암모늄염: Ammonium perfluoro-3,6-dioxaoctanoate, 구조식: $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$
- [0488] 퍼플루오로에테르카르복실산 C 암모늄염: Ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(trifluoromethoxy)propoxy]-propionate, 구조식: $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$
- [0489] 이하의 친수성 모노머를 준비하였다.
- [0490] 친수성 모노머 D: Ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-[(1,1,2-trifluoro-2-propenyl)oxy]-Propanoate, 구조식: $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COONH_4$
- [0491] 제조예 1
- [0492] 스테인리스 스틸제 교반 날개와 온도 조절용 재킷을 구비한 내용량 6리터의 스테인리스 스틸제 오토클레이브에, 탈이온수 3480g, 파라핀 왁스 100g, 퍼플루오로에테르카르복실산 A의 암모늄염 15.75g, 및 친수성 모노머 D 35mg을 투입하고, 70℃로 가온하면서 오토클레이브 내를 질소 가스로 치환하여 산소를 제거하였다. TFE를 압입하여 계내 압력을 0.78MPaG로 하고, 교반하면서 계내 온도를 70℃로 유지하였다. 이어서, 물 20g에 과황산암모늄 14.0mg을 용해한 수용액을 TFE로 압입하고, 중합 반응을 개시하였다. 중합 반응의 진행에 수반하여 계내 압력이 저하되지만 TFE를 추가하여 계내 온도를 70℃, 계내 압력을 0.78MPaG로 유지하였다.
- [0493] 중합 개시로부터 TFE가 433g 소비된 시점에서, 라디칼 포착제로서 히드로퀴논 17.0mg을 물 20g에 용해한 수용액을 TFE로 압입하였다. 중합은 그 후에도 계속하여, TFE의 중합량이 중합 개시로부터 1273g이 된 시점에서 교반 및 TFE의 공급을 멈추고, 즉시 계 내의 가스를 방출하여 상압으로 하고, 중합 반응을 종료하였다. 수성 분산액을 취출하고, 냉각 후, 파라핀 왁스를 분리하여, PTFE 수성 분산액 A를 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액 A의 평균 1차 입자경은 295nm, 고형분 농도는 26.5질량%였다.
- [0494] 실시예 1
- [0495] 제조예 1에서 얻어진 PTFE 수성 분산액 A를 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 용기 내에서 교반하면서 PTFE를 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다.
- [0496] 얻어진 PTFE 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 180℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 5시간 후, 메쉬 트레이를 취출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다.
- [0497] 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.158이었다.
- [0498] 비교예 1
- [0499] 스테인리스제의 메쉬 트레이를 스테인리스제의 평판 트레이(저면 및 측면에 통기성이 없는 트레이. 이하 마찬가지로 지.)로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 PTFE 분말을 얻었다.
- [0500] 비교예 2
- [0501] 5시간의 열처리를 20시간의 열처리로 변경하는 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, PTFE 분말을 얻었다.
- [0502] 제조예 2
- [0503] 스테인리스 스틸제 교반 날개와 온도 조절용 재킷을 구비한 내용량 6리터의 스테인리스 스틸제 오토클레이브에, 탈이온수 3600g, 파라핀 왁스 180g 및 퍼플루오로에테르카르복실산 B의 암모늄염 5.4g, 숙신산 0.108g, 옥살산 0.0252g을 투입하고, 70℃로 가온하면서 중합조 내를 질소 가스로 치환하여 산소를 제거하였다. 교반하면서 조내 온도를 70℃로 유지한 뒤, TFE 가스를 도입하여, 2.7MPaG의 압력으로 하였다.
- [0504] 내용물을 교반하면서, 과망간산칼륨 3.5mg을 용해한 탈이온수를 일정 속도로 연속적으로 첨가하고, 중합조 내의 압력이 2.7MPaG로 일정해지도록, TFE를 연속적으로 공급하였다. TFE 소비량이 184g인 시점에서, 퍼플루오로에테르카르복실산 B의 암모늄염 3.8g을 첨가, TFE 소비량이 900g인 시점에서, 상기 과망간산칼륨 3.5mg을 용해한 탈이온수 전량을 첨가하였다. TFE 소비량이 1543g인 시점에서, 교반 및 TFE 공급을 정지하고, 중합조 내의 TFE를 퍼지하고, 중합 반응을 종료하였다. 수성 분산액을 취출하고, 냉각 후, 파라핀 왁스를 분리하여, PTFE 수성

분산액 B를 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액 B의 평균 1차 입자경은 310nm, 고형분 농도는 30.6질량%였다.

- [0505] 실시예 2
- [0506] 제조예 2에서 얻어진 PTFE 수성 분산액 B를 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 용기 내에서 교반하면서 응석제로서 질산을 가하고, PTFE를 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다.
- [0507] 얻어진 PTFE 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 180℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 5시간 후, 메쉬 트레이를 취출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다.
- [0508] 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.153이었다.
- [0509] 비교예 3
- [0510] 스테인리스제의 메쉬 트레이를 스테인리스제의 평판 트레이로, 180℃, 5시간의 열처리를 210℃, 18시간의 열처리로 변경하는 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 PTFE 분말을 얻었다.
- [0511] 제조예 3
- [0512] 스테인리스제 교반 날개와 온도 조절용 재킷을 구비한 내용량 6리터의 스테인리스제 오토클레이브에, 탈이온수 3560g, 파라핀 왁스 104g, 퍼플루오로에테르카복실산 C의 암모늄염 5.4g, 및 친수성 모노머 D 35mg을 투입하고, 70℃로 가온하면서 오토클레이브 내를 질소 가스로 치환하여 산소를 제거하였다. TFE를 압입하여 계내 압력을 0.60MPaG로 하고, 교반하면서 계내 온도를 70℃로 유지하였다. 이어서, 퍼플루오로(메틸비닐에테르)(PMVE) 0.60g을 TFE로 압입하였다. 계속해서, 탈이온수 20g에 과황산암모늄 15mg을 용해한 수용액을 TFE로 압입하고, 계내 압력을 0.78MPaG로 하고, 중합 반응을 개시하였다. 중합 반응의 진행에 수반하여 계내 압력이 저하되지만 TFE를 추가하여 계내 온도를 70℃, 계내 압력을 0.78MPaG로 유지하였다.
- [0513] 중합 개시로부터 TFE가 429g 소비된 시점에서, 라디칼 포착제로서 히드로퀴논 14mg을 탈이온수 20g에 용해한 수용액을 TFE로 압입하였다. 중합은 그 후에도 계속하여, TFE의 중합량이 중합 개시로부터 1225g이 된 시점에서 교반 및 TFE의 공급을 멈추고, 즉시 계 내의 가스를 방출하여 상압으로 하고, 중합 반응을 종료하였다. 수성 분산액을 취출하고, 냉각 후, 파라핀 왁스를 분리하여, PTFE 수성 분산액 C를 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액 C의 평균 1차 입자경은 234nm, 고형분 농도는 25.4질량%였다.
- [0514] 실시예 3
- [0515] 제조예 3에서 얻어진 PTFE 수성 분산액 C를 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 용기 내에서 교반하면서 응석제로서 질산을 가하고, PTFE를 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다.
- [0516] 얻어진 PTFE 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 180℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 20시간 후, 메쉬 트레이를 취출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다.
- [0517] 얻어진 PTFE 분말의 PMVE 함유량은 0.046질량%, SSG는 2.145였다.
- [0518] 비교예 4
- [0519] 스테인리스제의 메쉬 트레이를 스테인리스제의 평판 트레이로, 180℃, 20시간의 열처리를 210℃, 18시간의 열처리로 변경하는 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 PTFE 분말을 얻었다.
- [0520] 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말의 물성을 상술한 방법으로 측정하였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 4 및 5에 나타낸다.

표 4

PTFE 수성 분산액		실시에 1	비교예 1	비교예 2	실시에 2	비교예 3	실시에 3	비교예 4
		계조에 1	계조에 1	계조에 1	계조에 2	계조에 2	계조에 3	계조에 3
【열처리 조건】								
열처리 시의 용기		매쉬 트레이	평판 트레이	평판 트레이	매쉬 트레이	평판 트레이	매쉬 트레이	평판 트레이
열처리 온도	℃	180	180	180	180	210	180	210
열처리 시간	hr	5	5	20	5	18	20	18
【PTFE 분말의 물성】								
수분 함유량	질량%	0.005	0.126	0.016	0.004	0.012	0.000	0.012
【전지 평가】								
전극 강도	-	100	100	100	112	112	129	129
잔존 용량률	%	73	69	72	73	72	74	72
가스 발생량	-	100	129	105	100	104	98	104

표 5

불소 함유 화합물 함유량 (1)		실시예 1	비교예 1	비교예 2	실시예 2	비교예 3	실시예 3	비교예 4
퍼플루오로에테르카르복실산 A	질량ppb	10	4.8×10^4	<10	<10	<10	<10	<10
퍼플루오로에테르카르복실산 B	질량ppb	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10
퍼플루오로에테르카르복실산 C	질량ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

[0522]

[0523] 실시예 1 내지 3에서 얻어진 PTFE 분말로부터는, 하기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물은 검출되지 않거나, 또는 함유량이 10질량ppb 이하였다.

[0524] $F(CF_2)_7COOH$,

[0525] $F(CF_2)_5COOH$,

[0526] $H(CF_2)_6COOH$,

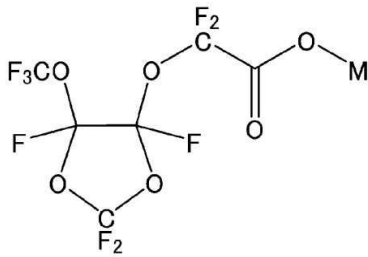
[0527] $H(CF_2)_7COOH$,

[0528] $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2COOH$,

[0529] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$,

[0530] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOH$ (퍼플루오로에테르카르복실산 A),

- [0531] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ (퍼플루오로에테르카르복실산 B),
- [0532] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$,
- [0533] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (퍼플루오로에테르카르복실산 C),
- [0534] $\text{CF}_2\text{C}1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$,
- [0535] $\text{CF}_2\text{C}1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$,
- [0536] $\text{CF}_2\text{C}1\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$,
- [0537] $\text{CF}_2\text{C}1\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$, 및



- [0538]
- [0539] (식 중, M은 H이다.)

[0540] 제조예 4

[0541] 내용량 6L의 교반기를 구비한 SUS제 반응기에, 3600g의 탈이온수, 180g의 파라핀 왁스, 5.4g의 퍼플루오로에테르카르복실산 C의 암모늄염, 26.5mg의 옥살산을 넣었다. 이어서 반응기의 내용물을 70℃까지 가열하면서 흡인하는 동시에 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로 퍼지하여 반응기 내의 산소를 제거하고, 내용물을 교반하였다. 반응기 안에 2.60g의 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)을 TFE로 압입하고, 계속해서 TFE를 가하여, 2.70MPaG로 하였다. 개시제로서 탈이온수에 3.4mg의 과망간산칼륨을 용해한 과망간산칼륨 수용액을 연속적으로 반응기에 첨가하였다. 개시제의 주입 후에 압력의 저하가 일어나 중합의 개시가 관측되었다. 반응기에 TFE를 가하여 압력을 2.70MPaG로 일정해지도록 유지하였다. TFE의 투입량이 430g에 도달한 시점에서, 과망간산칼륨 수용액의 투입을 정지하였다. TFE의 투입량이 1660g에 도달한 시점에서 TFE의 공급을 멈추고, 교반을 정지하고 반응을 종료하였다. 그 후에, 반응기 내의 압력이 상압이 될 때까지 배기하고, 질소 치환을 행하고, 내용물을 반응기로부터 취출하여 냉각하였다. 파라핀 왁스를 제거하여, PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 고형분 농도는 31.4질량%, 평균 1차 입자경은 248nm였다.

[0542] 실시예 4

[0543] 제조예 4에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 교반기를 구비한 용기 내에서 격렬하게 교반하여 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다. 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 210℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 18시간 후, 메쉬 트레이를 취출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다. 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.150, CTFE 함유량은 0.100질량%였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 6 및 7에 나타낸다.

[0544] 제조예 5

[0545] CTFE 투입량을 1.28g로, 과망간산칼륨 투입량을 3.87mg으로, 최종 TFE양을 1790g으로 바꾼 것 이외에는 제조예 4와 동일한 조건에서 중합을 실시하여, PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 고형분 농도는 33.0질량%, 평균 1차 입자경은 263nm였다.

[0546] 실시예 5

[0547] 제조예 5에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 사용하여, 실시예 4와 마찬가지로 하여 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분

말의 수분 함유량은 약 40질량%였다. 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 실시예 4와 마찬가지로 하여 PTFE 분말을 얻었다. 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.150, CTFE 함유량은 0.050질량%였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 6 및 7에 나타낸다.

[0548] 제조예 6

[0549] 스테인리스 스틸제 교반 날개와 온도 조절용 재킷을 구비한 내용량 6리터의 스테인리스 스틸제 오토클레이브에, 탈이온수 3580g, 파라핀 왁스 100g 및 퍼플루오로에테르카복실산 C의 암모늄염의 5.4g을 투입하고, 70℃로 가온하면서 오토클레이브 내를 질소 가스로 치환하여 산소를 제거하였다. HFP의 0.50g을 TFE로 압입한 후, TFE를 압입하여 계내 압력을 0.78MPaG로 하고, 교반하면서 계내 온도를 70℃로 유지하였다. 이어서, 물 20g에 과황산암모늄 15.4mg을 용해한 수용액을 TFE로 압입하고, 중합 반응을 개시하였다. 중합 반응의 진행에 수반하여 계내 압력이 저하되지만 TFE를 추가하여 계내 온도를 70℃, 계내 압력을 0.78MPaG로 유지하였다.

[0550] 중합 개시로부터 TFE가 430g 소비된 시점에서, 라디칼 포착제로서 히드로퀴논 18.0mg을 물 20g에 용해한 수용액을 TFE로 압입하였다. 중합은 그 후에도 계속하여, TFE의 중합량이 중합 개시로부터 1540g이 된 시점에서 교반 및 TFE의 공급을 멈추고, 즉시 계 내의 가스를 방출하여 상압으로 하고, 중합 반응을 종료하였다. 수성 분산액을 취출하고, 냉각 후, 파라핀 왁스를 분리하여, PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 고형분 농도는 29.6질량%, 평균 1차 입자경은 246nm였다.

[0551] 실시예 6

[0552] 제조예 6에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 고형 분도 13질량%까지 희석하고, 교반기를 구비한 용기 내에서 교반하여 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다. 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 180℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 18시간 후, 메쉬 트레이를 취출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다. 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.146, HFP 함유량은 0.019질량%였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 6 및 7에 나타낸다.

[0553] 제조예 7

[0554] HFP의 투입량을 0.06g로 변경하는 것 이외에는, 제작예 6과 마찬가지로 하여 PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 고형분 농도는 29.2질량%, 평균 1차 입자경은 274nm였다.

[0555] 실시예 7

[0556] 제조예 7에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 사용하여, 실시예 6과 마찬가지로 하여 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다. 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 열처리 온도를 160℃로 변경하는 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 하여 PTFE 분말을 얻었다.

[0557] 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.154, HFP 함유량은 0.002질량%였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 6 및 7에 나타낸다.

[0558] 제조예 8

[0559] 내용량 6L의 교반기를 구비한 SUS제 반응기에, 3600g의 탈이온수, 180g의 파라핀 왁스, 5.4g의 퍼플루오로에테르카복실산 C의 암모늄염을 넣었다. 이어서 반응기의 내용물을 80℃까지 가열하면서 흡인하는 동시에 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로 퍼지하여 반응기내의 산소를 제거하고, 내용물을 교반하였다. 반응기 안에 3.1g의 불화비닐리덴(VDF)을 TFE로 압입하고, 계속해서 TFE를 가하여, 2.70MPaG로 하였다. 개시제로서 탈이온수에 과황산암모늄(APS) 7.2mg을 용해한 수용액을 반응기에 첨가하였다. 개시제의 주입 후에 압력의 저하가 일어나 중합의 개시가 관측되었다. 반응기에 TFE를 가하여 압력을 2.70MPaG로 일정해지도록 유지하였다. TFE의 투입량이 430g에 도달한 시점에서, 18.2mg의 히드로퀴논을 탈이온수로 용해한 수용액을 첨가하였다. TFE의 투입량이 1580g에 도달한 시점에서 TFE의 공급을 멈추고, 교반을 정지하고 반응을 종료하였다. 그 후에, 반응기 내의 압력이 상압이 될 때까지 배기하고, 질소 치환을 행하고, 내용물을 반응기로부터 취출하여 냉각하였다. 파라핀 왁스를 제거하여, PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 고형분 농도는 30.3질량%, 평균 1

차 입자경은 223nm였다.

[0560] 실시예 8

[0561] 제조예 8에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 교반기를 구비한 용기 내에서 격렬하게 교반하여 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다. 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 210℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 18시간 후, 메쉬 트레이를 추출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다. 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.221, VDF 함유량은 0.025질량%였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 6 및 7에 나타낸다.

[0562] 제조예 9

[0563] 내용량 6L의 교반기를 구비한 SUS제 반응기에, 3600g의 탈이온수, 180g의 파라핀 왁스, 5.4g의 퍼플루오로에테르카르복실산 C의 암모늄염, 0.0265g의 옥살산을 넣었다. 이어서 반응기의 내용물을 70℃까지 가열하면서 흡인하는 동시에 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로 퍼지하여 반응기 내의 산소를 제거하고, 내용물을 교반하였다. 반응기 안에 1.70g의 불화비닐리덴(VDF)을 TFE로 압입하고, 계속해서 TFE를 가하고, 2.70MPaG로 하였다. 개시제로서 탈이온수에 3.4mg의 과망간산칼륨을 용해한 과망간산칼륨 수용액을 연속적으로 반응기에 첨가하였다. 개시제의 주입 후에 압력의 저하가 일어나 중합의 개시가 관측되었다. 반응기에 TFE를 가하여 압력을 2.70MPaG로 일정해지도록 유지하였다. TFE의 투입량이 430g에 도달한 시점에서, 과망간산칼륨 수용액의 투입을 정지하였다. TFE의 투입량이 1815g에 도달한 시점에서 TFE의 공급을 멈추고, 교반을 정지하고 반응을 종료하였다. 그 후에, 반응기 내의 압력이 상압이 될 때까지 배기하고, 질소 치환을 행하고, 내용물을 반응기로부터 추출하여 냉각하였다. 파라핀 왁스를 제거하여, PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 고형분 농도는 33.3질량%, 평균 1차 입자경은 251nm였다.

[0564] 실시예 9

[0565] 제조예 9에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 교반기를 구비한 용기 내에서 격렬하게 교반하여 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다. 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 210℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 18시간 후, 메쉬 트레이를 추출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다. 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 얻어진 PTFE 분말의 SSG는 2.206, VDF 함유량은 0.011질량%였다. 또한, 상기에서 얻어진 각 PTFE 분말을 사용하여 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 6 및 7에 나타낸다.

표 6

		실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
PTFE 수성 분산액		제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9
[열처리 조건]							
열처리 시의 용기		메쉬 트레이	메쉬 트레이	메쉬 트레이	메쉬 트레이	메쉬 트레이	메쉬 트레이
열처리 온도	℃	210	210	180	180	210	210
열처리 시간	hr	18	18	18	18	18	18
[PTFE 분말의 분상]							
수분 함유량	질량%	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
[전지 평가]							
전극 강도	-	165	140	180	148	135	123
전존 용량률	%	74	74	74	74	74	74
가스 발생량	-	97	97	98	98	97	97

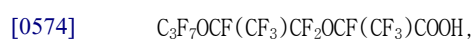
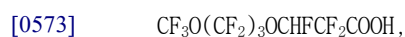
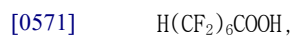
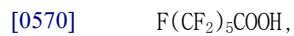
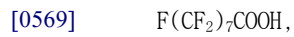
[0566]

표 7

불소 함유 화합물 함유량 (1)		실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
피플루오로에테르카르복실산 A	질량ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10
피플루오로에테르카르복실산 B	질량ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10
피플루오로에테르카르복실산 C	질량ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10

[0567]

[0568] 실시예 4 내지 9에서 얻어진 PTFE 분말로부터는, 하기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물은 검출되지 않거나, 또는 함유량이 10질량ppb 미만이었다.



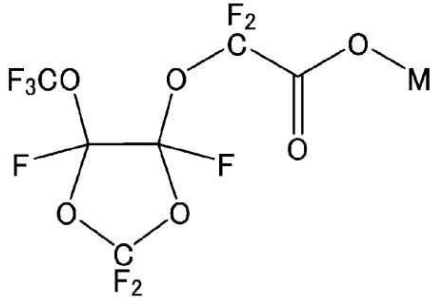
[0578] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (퍼플루오로에테르카르복실산 C),

[0579] $\text{CF}_2\text{C1CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$,

[0580] $\text{CF}_2\text{C1CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$,

[0581] $\text{CF}_2\text{C1CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$,

[0582] $\text{CF}_2\text{C1CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$, 및



[0583]

[0584] (식 중, M은 H이다.).

[0585] 제조예 10

[0586] 스테인리스 스틸제 교반 날개와 온도 조절용 재킷을 구비한 내용량 6리터의 스테인리스 스틸제 오토클레이브에, 탈이온수 3600g, 파라핀 왁스 180g 및 퍼플루오로에테르카르복실산 C의 암모늄염 5.4g을 투입하고, 85℃로 가온하면서 중합조 내를 질소 가스로 치환하여 산소를 제거하였다. 교반하면서 조 내 온도를 85℃로 유지한 뒤, TFE 가스를 도입하고, 2.4MPaG의 압력으로 하였다. 내용물을 교반하면서, 디숙신산피옥사이드 468mg을 용해한 탈이온수를 첨가하고, 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 수반하여 중합조 내의 압력이 저하되지만, 2.4MPaG로 일정해지도록, TFE를 연속적으로 공급하였다.

[0587] TFE 소비량이 1580g인 시점에서, 교반 및 TFE 공급을 정지하고, 중합조 내의 TFE를 퍼지하고, 중합 반응을 종료하였다. 수성 분산액을 취출하고, 냉각 후, 파라핀 왁스를 분리하여, PTFE 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 PTFE 수성 분산액의 평균 1차 입자경은 294nm, 고형분 농도는 30.4질량%였다.

[0588] 실시예 10

[0589] 제조예 11에서 얻어진 PTFE 수성 분산액을 고형분 농도 13질량%까지 희석하고, 교반기를 구비한 용기 내에서 격렬하게 교반하여 응고시킨 후, 물과 여과 분별하여, 습윤 분말을 얻었다. 습윤 분말의 수분 함유량은 약 40질량%였다.

[0590] 얻어진 습윤 분말을 스테인리스제의 메쉬 트레이에 배치하고(배치량: 2.0g/cm²), 170℃의 열풍 순환식 전기로 내에서 메쉬 트레이를 열처리하였다. 18시간 후, 메쉬 트레이를 취출하고, 메쉬 트레이를 공랭시킨 후, PTFE 분말을 얻었다. 얻어진 PTFE 분말의 각종 물성을 측정하였다. 또한, 상기에서 얻어진 PTFE 분말을 사용하여, 상술한 방법으로 정극 합제 시트, 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 8 내지 10에 나타낸다.

표 8

		실시예 10
PTFE 수성 분산액		제조예 10
[열처리 조건]		
열처리 시의 용기		메쉬 트레이
열처리 온도	℃	170
열처리 시간	hr	18
[PTFE 분말의 물성]		
수분 함유량	질량%	0.001
[전지 평가]		
전극 강도	-	105
잔존 용량률	%	73
가스 발생량	-	98

[0591]

표 9

불소 함유 화합물 함유량 (1)		실시예 10
퍼플루오로에테르카르복실산 A	질량ppb	<10
퍼플루오로에테르카르복실산 B	질량ppb	<10
퍼플루오로에테르카르복실산 C	질량ppb	<10

[0592]

표 10

불소 함유 화합물 함유량 (2)		실시예 10
퍼플루오로에테르카르복실산 A	질량ppb	<1
퍼플루오로에테르카르복실산 C	질량ppb	<1

[0593]

[0594] 실시예 10에서 얻어진 PTFE 분말로부터는, 하기 식으로 표현되는 불소 함유 화합물은 검출되지 않거나, 또는 함유량이 10질량ppb 미만 또는 1질량ppb 미만이었다.

[0595] $F(CF_2)_7COOH$,

[0596] $F(CF_2)_5COOH$,

[0597] $H(CF_2)_6COOH$,

[0598] $H(CF_2)_7COOH$,

[0599] $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOH$,

[0600] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$,

[0601] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOH$ (퍼플루오로에테르카르복실산 A),

[0602] $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ (퍼플루오로에테르카르복실산 B),

[0603] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$,

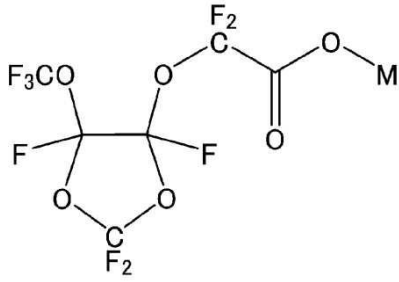
[0604] $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ (퍼플루오로에테르카르복실산 C),

[0605] $CF_2C1CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOH$,

[0606] $CF_2C1CF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOH$,

[0607] $CF_2C1CF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOH$,

[0608] $CF_2C1CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOH$, 및



[0609]

[0610] (식 중, M은 H이다.).